NEUE FOLGE · BAND 133 · HEFT 3–4

FEB 29 1932

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, H. MEERWEIN
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Ausgegeben im Februar 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

Ludwig Anschütz und Hans Walbrecht: Über den Mechanismus der Einwirkung von Aroxyl- und Alkoxyl-phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin 65

Ludwig Anschütz: Über Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft 81

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

J. Bredt und M. de Souza: Über die stereoisomere Campher-nitrilsäuren, sowie über cis- und cis-trans-Campher-säure-dinitrile und deren Reduktionsprodukte: cis- und cis-trans-bis-amino-methyl-Camphoceane 84

J. Bredt: Über den Mechanismus der Umlagerung von Carboxylderivaten der Camphersäure 87

J. Bredt: Zur Geschichte der Konstitution der Camphersäure und deren Ester 92

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Otto Neunhoeffer: Über die Synthese und die Nitrierung des Phenylcyclohexans 95

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag, landwirtschaftliche Abteilung Tetschen-Liebwerd

Alfred Eckert und Adolf Marzin: Über Stärke 110

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes Prag

Hanns John und Emil Andraschko: Chinolinderivate, XXXV. Synthese 2-phenylierter 2′-i-Propyl-4′-oxy-5′-methyl-4-chinoline 114

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

F. Mauthner: Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure . . . 120

F. Mauthner: Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol 126

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 133, Heft 3—4 Februar 1932

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn[1])

Über den Mechanismus der Einwirkung von Aroxyl- und Alkoxyl-phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin

Von **Ludwig Anschütz** und **Hans Walbrecht**[2])

(Eingegangen am 29. Dezember 1931)

Den Mechanismus der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin hat kürzlich der eine von uns (L. A.) in Gemeinschaft mit W. Broeker[3]) aufgeklärt. Der Vorgang vollzieht sich im wesentlichen in folgenden drei Phasen:

A. $ClP\langle^{Cl}_{Cl} + \langle^{HO}_{HO}C_6H_4 = ClP\langle^{O}_{O}C_6H_4 + 2\,HCl;$

B. $C_6H_4\langle^{OH}_{OH} + ClP\langle^{O}_{O}C_6H_4 = C_6H_4\langle^{O}_{OH}P\langle^{O}_{O}C_6H_4 + HCl;$

C. $C_6H_4\langle^{O}_{OH}P\langle^{O}_{O}C_6H_4 + ClP\langle^{O}_{O}C_6H_4 = (C_6H_4[1,2]:)_3(PO_3)_2 + HCl.$

Wenn man bei dieser Umsetzung das Phosphortrichlorid durch Phenoxyl-phosphor-dichlorid ersetzt, so sollte man annehmen, daß sich die Reaktion auf folgenden Vorgang beschränken würde, der obiger Gleichung A analog wäre:

D. $C_6H_5O.P\langle^{Cl}_{Cl} + \langle^{HO}_{HO}C_6H_4 = C_6H_5O.P\langle^{O}_{O}C_6H_4 + 2\,HCl.$

---

[1]) Die folgende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg begonnen und in Brünn vollendet.

[2]) Ein Teil der nachstehend beschriebenen Versuche bildet das experimentelle Material, das der Inaugural-Dissertation von Hans Walbrecht (Marburg 1930) zugrunde liegt.

[3]) Ber. **61**, 1264 (1928).

Es sollte also bei dieser Umsetzung das Phenyl-o-phenylen-phosphit entstehen. Da diese Verbindung in größerer Menge gebraucht wurde, hat der eine von uns (L. A.) gemeinsam mit W. Broeker ihre Darstellung auf dem vorstehend (D) skizzierten Wege unternommen. Dieser führte denn auch zum Ziel, doch wurden gleichzeitig ungemein überraschende Beobachtungen gemacht, die das Auftreten gänzlich neuartiger Isomerieerscheinungen bei Phosphorigsäure-estern vortäuschten. Die Reaktion zwischen Phenoxyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin wurde daher einem näheren Studium unterzogen[1]), doch hat sich hierbei eine befriedigende Deutung unserer Beobachtungen zunächst nicht ergeben.

Zur Erkenntnis der sich hier abspielenden Vorgänge sind wir erst gelangt, als die Einwirkung einer größeren Anzahl von Aroxyl- und Alkoxyl-phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin untersucht wurde. Diese Umsetzungen liefern (besonders leicht bei Verwendung aliphatischer Esterchloride der Phosphorigsäure) neben den zu erwartenden (flüssigen) Reaktionsprodukten ($RO.P:O_2:C_6H_4$) bei kurzer Versuchsdauer prachtvolle Krystallabscheidungen. Läßt man dagegen die Reaktionsteilnehmer viele Stunden bei erhöhter Temperatur aufeinander einwirken, so erhält man nicht die krystallisierten Substanzen, doch liefert die Aufarbeitung der Ansätze durch Vakuumdestillation außer den normalen Umsetzungsprodukten noch sehr hoch siedende (flüssige) Fraktionen. Die krystallisierten Nebenprodukte waren überaus hygroskopisch und zeigten in allen Fällen überraschenderweise ziemlich nahe beieinander (zwischen 107° und 117°) liegende Schmelzpunkte. Der aus Phenoxyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin erhaltene feste Körper schien zunächst auf Grund der Analysenergebnisse mit Phenyl-o-phenylen-phosphit isomer zu sein, doch war er verschieden von dem zum Vergleich dargestellten Phenyl-phosphinsäure-ester des Brenzcatechins[2]), $C_6H_5.P(:O)(:O_2:C_6H_4)$.

---

[1]) Der Anteil von W. Broeker an diesen Vorversuchen ist aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit zu ersehen.

[2]) Literatur über Umwandlung neutraler Phosphorigsäure-ester in Phosphinsäure-ester: A. Arbusow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 687 (1906); Chem. Zentralbl. 1906, II, 1639; T. Miłobędzki u. K. Szulgin, Chemik Polski 15, 66 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 914.

Schließlich stellte man fest, daß die krystallisierten Reaktionsprodukte bei der nicht zu umgehenden Reinigung mit Petroläther erhebliche Mengen dieses Lösungsmittels einschließen, die sie nur in geschmolzenem Zustande bei längerem Verweilen im Vakuum wieder abgeben. Erst nachdem dies erkannt war, konnten brauchbare Analysenzahlen erhalten werden. Aus diesen ergab sich dann, daß die krystallisierten Abscheidungen in allen untersuchten Fällen miteinander identisch waren, und zwar bestehen sie aus dem von L. Anschütz und W. Broeker[1]) aufgefundenen o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit,

$$HO[2]C_6H_4[1]O.P{:}O_2[1,2]C_6H_4.$$

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den hochsiedenden flüssigen Nebenprodukten der von uns ausgeführten Umsetzungen. Auch sie erwiesen sich als identisch, und zwar stellen sie o-Phenylen-phosphit[2]) dar.

Wie kommt es nun zur Bildung dieser ständigen Nebenprodukte? Am nächsten liegt die Annahme, daß sie ihre Entstehung Umesterungsvorgängen verdanken; man hätte also anzunehmen, daß die einwertigen Phenole und aliphatischen Alkohole vom Brenzcatechin aus ihren Phosphorigsäure-estern teilweise verdrängt werden. Es würden sich mithin die untersuchten Reaktionen in drei Phasen und völlig analog abspielen wie die Umsetzung zwischen Phosphortrichlorid und Brenzcatechin:

A′. $$RO.P\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}C_6H_4 = RO.P\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_4 + 2HCl;$$

B′. $$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + RO.P\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_4 = C_6H_4\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}P\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_4 + H.OR;$$

C′. $$C_6H_4\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}P\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_4 + RO.P\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_4 = (C_6H_4[1,2]{:})_3(PO_3)_2 + H.OR.$$

---

[1]) Ber. **61**, 1266 (1928). Dort ist die Verbindung als o-Phenylen-o-oxyphenyl-phosphit bezeichnet. Wir nennen bei den hier beschriebenen Aryl- und Alkyl-o-phenylen-phosphiten stets an erster Stelle den einwertigen Rest, durch den sich diese Verbindungen unterscheiden.

[2]) Literatur: W. Knauer, Ber. **27**, 2570 (1894); R. Anschütz u. W. Posth, Ber. **27**, 2751 (1894); L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. **61**, 1266 (1928).

Wie ersichtlich, entsprechen die Gleichungen A′, B′, C′ vollkommen den Gleichungen A, B, C, aus denen sie hervorgehen, wenn man ein Cl-Atom durch die RO-Gruppe ersetzt.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so sollte man nach Ablauf der Umsetzungen unveränderte Anteile der als Ausgangsmaterial verwendeten Esterchloride, $RO.PCl_2$, isolieren können, da der durch Gleichung A′ dargestellte Vorgang nicht quantitativ verläuft. Ferner sollte sich das Auftreten von Phenolen bzw. Alkoholen nachweisen lassen, die sich bei den Umesterungsreaktionen B′ und C′ bilden. Beide Annahmen treffen in der Tat zu. Allerdings lassen sich nur geringe Mengen von Esterchloriden und Phenolen herausarbeiten, wie ohne weiteres verständlich ist, da zwischen ihnen wiederum eine Reaktion eintreten kann und auch zweifellos eintritt. Die Bildung aliphatischer Alkohole kann nur indirekt nachgewiesen werden; diese unterliegen nämlich gleich nach ihrer Entstehung unter dem Einfluß des in erster Reaktionsphase (A′) gebildeten Chlorwasserstoffs einer Umwandlung in die zugehörigen leichtflüchtigen Alkylhalogenide. Bei entsprechender Versuchsanordnung konnte z. B. das bei der Verwendung von Äthoxyphosphor-dichlorid reichlich entstehende Äthylchlorid festgehalten und mit voller Sicherheit analytisch identifiziert werden. Dieser Befund erklärt auch, warum Brenzcatechin aliphatische Alkohole aus ihren Phosphorigsäure-estern leichter verdrängt als Phenole: Das Gleichgewicht zwischen den beiden konkurrierenden Alkoholen und der Säure verschiebt sich schnell zugunsten des Brenzcatechins, wenn der andere Alkohol durch Umwandlung in ein flüchtiges Halogenid aus dem Ansatz ausscheidet.

Die von uns studierten Reaktionen werden so einer einheitlichen Auffassung zugänglich.[1]) Um diese möglichst weit-

---

[1]) T. Miłobędzki u. K. Szulgin, a. a. O., erklären die Einwirkung von Alkoholen auf Triphenyl-phosphit ebenfalls durch eine „Umtauschreaktion". Da nach den Beobachtungen von A. Arbusow, a. a. O., sowie T. Miłobędzki u. A. Sachnowski, Chemik Polski 15, 34 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 911, Chlorwasserstoff mit Trialkylphosphiten unter Bildung von Alkylchloriden reagiert, so könnte auch bei den Umsetzungen von Alkoxyl-phosphor-dichloriden mit Brenzcatechin das Auftreten von Alkylchloriden wenigstens teilweise auf einen ähn-

gehend experimentell zu stützen, prüften wir, ob der in Gleichung B′ formulierte Umesterungsvorgang auch für sich gesondert verläuft. Zu diesem Zweck ließen wir Brenzcatechin und Äthyl-o-phenylen-phosphit bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Salzsäuregas aufeinander einwirken. Während im ersteren Falle keine merkliche Umsetzung eintrat, fand unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs glatte Umesterung zu o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit statt, wobei als Nebenprodukt Äthylchlorid gefaßt werden konnte. Dieser Versuch zeigt übrigens auch, daß der bei der Umsetzung von Phosphorigsäure-esterchloriden mit Brenzcatechin entstehende Chlorwasserstoff (Gleichung A′) zum weiteren Ablauf der Reaktion (zunächst Gleichung B′) unbedingt erforderlich ist.

Schließlich wurde das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit einer eingehenden Bearbeitung unterzogen, da L. Anschütz und W. Broeker[1]) die Anwesenheit von freiem Hydroxyl in dieser Verbindung nur qualitativ nachgewiesen haben. Sie stellten nämlich fest, daß sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit Chlorwasserstoff entwickelt, doch zersetzte sich das Acetylierungsprodukt bei dem Versuch, es im Vakuum zu destillieren. Wie wir fanden, läßt sich das gesuchte o-Acetoxyphenyl-o-phenylen-phosphit in analysenreinem Zustande isolieren, wenn man die Destillation im Hochvakuum vornimmt. Dagegen gelang es nicht, das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit zu methylieren. Doch haben wir zur Darstellung seines Methyläthers folgenden Ausweg mit Erfolg beschritten, der Gleichung B analog ist:

E. $CH_3O.C_6H_4.OH + Cl.P:O_2:C_6H_4 = CH_3O.C_6H_4.O.P:O_2:C_6H_4 + HCl.$

Der so erhaltene (flüssige) Methyläther wurde durch Addition von Schwefel näher charakterisiert, wobei sich das ihm entsprechende (schön krystallisierte) Thiophosphat bildete:

F. $CH_3O.C_6H_4.O.P:O_2:C_6H_4 + S = CH_3O.C_6H_4.O.P(:S)(:O_2:C_6H_4).$

---

lichen Vorgang zwischen den Reaktionsprodukten der Gleichung A′ zurückgeführt werden. Wollte man eine solche Umsetzung für die Bildung von Alkylchloriden allein verantwortlich machen, so würde damit eine einheitliche Auffassung der von uns untersuchten Reaktionen unmöglich.

[1]) Ber. 61, 1266 (1928).

Die Darstellung derartiger Additionsprodukte[1]) hat uns auch zur Kennzeichnung anderer Phosphorigsäure-ester gelegentlich gute Dienste geleistet.

Den Brünner Chemischen Werken Hochstetter & Schikkardt A.-G. sowie Schieferstein & Dvořáček, insbesondere Herrn Präsidenten Dr. h. c. A. Hochstetter und Herrn K. Schieferstein, sind wir für gütige Überlassung großer Mengen von flüssiger Luft für Hochvakuumdestillationen zu herzlichem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

I. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit[2]),

$HO[2]C_6H_4[1]O.P:O_2[1.2]C_6H_4$

1. Darstellung durch Einwirkung von Aroxyl- und Alkoxyl-phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin

Folgende Esterchloride der Phosphorigsäure wurden mit Brenzcatechin umgesetzt: Phenoxyl-phosphor-dichlorid, o-, m- und p-Kresyl-phosphor-dichlorid, Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy- und n-Butoxy-phosphor-dichlorid. Die Esterchloride wurden in der ein- bis mehrfachen Menge absolut trockenen Benzols gelöst, worauf man die äquimolekulare Menge Brenzcatechin zugab. Bei Verwendung aromatischer Esterchloride tritt die Reaktion erst auf dem Wasserbade ein, Alkyl-phosphor-dichloride setzen sich dagegen mit Brenzcatechin bereits bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit um. In letzterem Falle scheiden sich bald reichliche Mengen von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit in krystallisierter Form ab; dennoch ist es vorteilhaft, die Reaktion in der Wärme zu Ende zu führen. Soll die Ausbeute an o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit nicht zugunsten der Bildung von o-Phenylen-phosphit leiden, so ist die Erhitzungsdauer nicht über 2 Stunden auszudehnen. Kühlt man hierauf die Ansätze mit Eis–Kochsalz-Kältemischung, so scheidet sich das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit in nadelförmigen Krystallen ab. Schließlich erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallaggregat. Nach dem Abnutschen und Waschen

---

[1]) Vgl. R. Anschütz u. W. O. Emery, Ann. Chem. **253**, 118 (1889).
[2]) Vgl. L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. **61**, 1266 (1928).

mit absolutem Petroläther erhält man das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit in einer Ausbeute bis zu 50% d. Th. (berechnet auf Brenzcatechin). Das so dargestellte Produkt wird jedoch erst analysenrein, wenn man es zur Beseitigung des eingeschlossenen Petroläthers etwa $^1/_4$ Stunde in geschmolzenem Zustande (im Ölbade von 120—130°) verweilen läßt. Bei allen Operationen ist auf strengsten Ausschluß der Luftfeuchtigkeit zu achten.

Das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit schmilzt in völlig reinem Zustande bei 117—118°. Oft ist der Schmelzpunkt bis zu 10° herabgesetzt und kann dann weder durch weiteres Waschen der Substanz mit Petroläther noch durch Umkrystallisieren aus Benzol erhöht werden, was wir auf die ungewöhnlich große Wasserempfindlichkeit der Verbindung zurückführen. Eine aus Phenoxyl-phosphor-dichlorid[1]) und Brenzcatechin dargestellte Probe der Substanz wurde mit o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit verglichen, das nach der Vorschrift von L. Anschütz und W. Broeker[2]) bereitet war. Beide Körper schmolzen für sich und miteinander gemischt bei 109 bis 111°. Für das spez. Gewicht der geschmolzenen Verbindung fanden wir als Mittelwert von zwei Bestimmungen an Material verschiedener Herkunft[3]): $d_4^{137} = 1{,}256$. Bei der Destillation unter vermindertem Druck erleidet das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit meist eine ganz geringfügige Zersetzung. Über die auf zahlreichen Wegen dargestellte Verbindung liegt ein großes analytisches Material vor, aus dem nur einige Analysen herausgegriffen werden sollen:

0,2691 g Subst.[4]): 0,5761 g CO_2, 0,0962 g H_2O. — 0,5905, 0,0780 g Subst.[5]): 1,2488, 0,1666 g CO_2, 0,1901, 0,0255 g H_2O. — 0,2544, 0,1777 g Subst.[5]): 0,1142, 0,0797 g $Mg_2P_2O_7$. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0,1615, 0,3746, 0,4566 g Subst.[6]) in 16,41 g Benzol: $\Delta = 0{,}194°$, 0,446°, 0,540° ($K = 5140$)

---

[1]) Darstellung nach R. Anschütz u. W. O. Emery, Ann. Chem. 239, 310 (1887).

[2]) Ber. 61, 1266 (1928).

[3]) Näheres über diese Bestimmungen: Inaugural-Dissertation von Hans Walbrecht (Marburg 1930), S. 26.

[4]) Dargestellt aus Phenoxyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin.

[5]) Dargestellt aus n-Propoxy-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin.

[6]) Dargestellt aus p-Kresyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin.

$C_{12}H_9O_4P$	Ber.	C 58,0	H 3,7	P 12,5	M 248
	Gef.	„ 58,4	„ 4,0	„ 12,5	„ 261
		„ 57,7	„ 3,6	„ 12,5	„ 263
		„ 58,3	„ 3,7		„ 265

Im Gegensatz zu einfachen Phosphorigsäure-estern läßt sich das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit nicht mit Schwefel bei erhöhter Temperatur zu einem wohl charakterisierten Additionsprodukt vereinigen. Es tritt vielmehr Zersetzung ein, die durch Einwirkung von Schwefel auf die freie phenolische Hydroxylgruppe eingeleitet werden dürfte.

2. Darstellung von o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit aus Brenzcatechin und Äthyl-o-phenylen-phosphit[1] bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (Umesterung gemäß Gleichung B')

Die Reaktionskomponenten wurden ohne Zusatz eines Lösungsmittels bei Wasserbadtemperatur unter ständigem Einleiten von absolut trockenem Chlorwasserstoff miteinander umgesetzt. Hierbei entwich aus dem Rückflußkühler das sich bei der Reaktion bildende Äthylchlorid. Nach dem Erkalten des Ansatzes krystallisierte o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit in reichlichen Mengen aus. Die Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte neben unverändertem Äthyl-o-phenylen-phosphit das Endprodukt der Reaktion: o-Phenylen-phosphit.[2])

3. o-Acetoxyphenyl-o-phenylen-phosphit

74 g o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit erhitzte man, in Benzol (150 ccm) gelöst, mit der äquimolekularen Menge (25 g) Acetylchlorid unter Rückfluß auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhörte, was etwa 8 Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Abtreiben des Benzols unterwarf man den Ansatz der Destillation im Hochvakuum: Fraktion I, $Sdp._2$ 70—135° (Badtemp. 120—165°), im wesentlichen unverändertes o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit; Fraktion II, $Sdp._2$ 135—190° (Badtemp. 165—230°), in der Hauptsache das

[1]) Vorschrift zur Darstellung dieser Verbindung folgt unter III., 2.

[2]) Isolierung und Nachweis der verschiedenen Verbindungen gemäß den Angaben unter III., 2.

gesuchte Acetylierungsprodukt; Fraktion III, $Sdp._2$ 190—230° (Badtemp. 230—260°), vorwiegend o-Phenylen-phosphit.[1]) Während Fraktion I fest wurde, blieben die Fraktionen II und III flüssig; aus Fraktion II schieden sich jedoch allmählich nicht unerhebliche Mengen einer krystallisierten Verbindung aus, in der Brenzcatechin-diacetat erkannt wurde.[2]) Fraktion II lieferte nach zweimaliger Wiederholung der Hochvakuumdestillation analysenreines o-Acetoxyphenyl-o-phenylen-phosphit:

4,532 mg Subst.[3]): 9,577 mg CO_2, 1,624 mg H_2O.[4]) — 0,1034 g Subst.[5]): 0,2203 g CO_2, 0,0363 g H_2O. — 0,1634, 0,2521 g Subst.[5]): 0,0640, 0,1004 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,2628 g Subst.[5]): 0,1000 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{14}H_{11}O_5P$	Ber. C 57,9	H 3,8	P 10,7	
	Gef. „ 57,6, 58,1	„ 4,0, 3,9	„ 10,9, 11,1, 10,6	

Das völlig reine o-Acetoxyphenyl-o-phenylen-phosphit, $Sdp._{0,02}$ 135° (Badtemp. 155°), stellt eine farblose ölige Flüssigkeit dar. Mit Schwefel reagiert es bei erhöhter Temperatur ebensowenig glatt wie das o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (vgl. I., 1).

4. o-Methoxyphenyl-o-phenylen-phosphit
Darstellung gemäß Gleichung E

Guajacol (6 g) und Brenzcatechyl-phosphor-monochlorid[6]) (8,5 g) wurden 8 Stunden auf 130° erhitzt. Die hierauf vor-

[1]) Bei erneuter Hochvakuumdestillation: $Sdp._{0,02}$ 180° (Badtemperatur 205—210°). Literatur: W. Knauer, Ber. 27, 2570 (1894); R. Anschütz u. W. Posth, Ber. 27, 2751 (1894); L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 61, 1266 (1928). Vgl. auch die Angaben unter II., 1, b) und III., 2.

[2]) Nach dem Waschen mit Petroläther und Äther schmolz der Körper für sich und gemischt mit einem Vergleichspräparat bei 61 bis 62°. $Sdp._{0,01}$ 120—122° (Badtemp. 145—150°). Literatur: C. Nachbaur, Ann. Chem. 107, 246 (1858); H. Voswinckel, Ber. 42, 4652 Anm. (1909).

[3]) Das verarbeitete o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit war aus Phenoxyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin, wie oben (I., 1) beschrieben, dargestellt.

[4]) Mikroanalyse von Herrn Ing. Dr. W. Ruziczka, Brünn.

[5]) Das verarbeitete o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit war aus Phosphortrichlorid und Brenzcatechin nach L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 61, 1265 (1928), dargestellt.

[6]) Darstellung nach L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 61, 1267 (1928).

genommene Hochvakuumdestillation lieferte nach einem unbeträchtlichen (etwa 20%) Vorlauf das o-Methoxyphenyl-o-phenylen-phosphit in Form einer wasserklaren, schwer beweglichen Flüssigkeit. $Sdp._{0,13}$ 137° (Badtemp. 178°); $Sdp._{13}$ 184° (Badtemp. 220°).

0,2542 g Subst.: 0,5578 g CO_2, 0,1030 g H_2O.

$C_{13}H_{11}O_4P$	Ber. C 59,5	H 4,2
	Gef. „ 59,8	„ 4,5

Nähere Charakterisierung durch Anlagerung von Schwefel (vgl. IV., 4).

II. Aryl-o-phenylen-phosphite,

$ArO.P:O_2[1,2]C_6H_4$

1. Phenyl-o-phenylen-phosphit

a) Darstellung auf verschiedenen Wegen (nach Versuchen von W. Broeker)

Phenyl-o-phenylen-phosphit wurde erstmalig erhalten aus Di-phenoxyl-phosphor-monochlorid[1]) (13 g) und Brenzcatechin (4 g) durch Erwärmen in Benzol (10 ccm); vermutlich vollzieht sich die Reaktion im Sinne folgender Gleichung:

G. $(C_6H_5O)_2P.Cl + (HO)_2C_6H_4 = C_6H_5O.P:O_2:C_6H_4 + C_6H_5OH + HCl$.

Vakuumdestillation des Ansatzes: Fraktion I, $Sdp._{13}$ 77—79° (Badtemp. 110°), Phenol; Fraktion II, $Sdp._{11}$ 152° (Badtemperatur 175°), Phenyl-o-phenylen-phosphit. Die neue Verbindung ist flüssig; sie lieferte folgende Analysenzahlen:

0,1050, 0,2046 g Subst.: 0,0512, 0,0969 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_9O_3P$	Ber. P 13,4	Gef. P 13,6, 13,2

Phenyl-o-phenylen-phosphit entsteht ferner bei Wasserbadtemperatur aus Phenol (3 g) und Brenzcatechyl-phosphor-monochlorid[2]) (6 g):

H. $C_6H_5OH + Cl.P:O_2:C_6H_4 = C_6H_5O.P:O_2:C_6H_4 + HCl$.

---

[1]) Darstellung nach R. Anschütz u. W. O. Emery, Ann. Chem. **239**, 310 (1887).

[2]) Darstellung nach L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. **61**, 1267 (1928).

Das Reaktionsprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt: Sdp.$_{12}$ 150° (Badtemp. 170°). Nähere Charakterisierung durch Anlagerung von Schwefel (vgl. IV., 1).

Im Rahmen dieser Arbeit interessiert vor allem die Bildungsweise, welche durch Gleichung D wiedergegeben wird. Die Umsetzung der Reaktionskomponenten (Phenoxyl-phosphordichlorid[1]) und Brenzcatechin in äquimolekularen Mengen) erfolgte in benzolischer Lösung auf dem Wasserbade. Der nach dem Erkalten abgeschiedene feste Körper wurde abgenutscht, die Mutterlauge nach dem Verjagen des Benzols der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen: Fraktion I, Sdp.$_{10}$ 150° (Badtemp. 175°); Fraktion II, Sdp.$_{13}$ 210—228° (über freier Flamme). Fraktion I wurde durch Schwefeladdition als Phenyl-o-phenylen-phosphit charakterisiert (vgl. IV., 1). Aufklärung des festen Körpers und der höher siedenden Fraktion, die seinerzeit nicht gelang, nachstehend:

b) Aufklärung der Reaktion zwischen Phenoxyl-phosphordichlorid und Brenzcatechin

Umsetzung nach der soeben gegebenen Vorschrift. Das abgeschiedene o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (Identifizierung unter I., 1) nutschte man ab, worauf die Mutterlauge einer sorgfältigen Fraktionierung unter vermindertem Druck unterzogen wurde. Man erhielt hierbei: 1. Phenol, Sdp.$_{15}$ 75—85° (Badtemp. 110 — 120°); 2. Phenoxyl-phosphor-dichlorid, Sdp.$_{15}$ 90—105° (Badtemp. 120—140°); 3. Phenyl-o-phenylen-phosphit, Sdp.$_{12}$ 154° (Badtemp. 190°); 4. o-Phenylen-phosphit, Sdp.$_{12}$ 220—240° (über freier Flamme). Von den herausfraktionierten vier Verbindungen überwiegt das Phenyl-o-phenylen-phosphit bei weitem (etwa $^3/_4$). Dennoch beträgt die Ausbeute an dieser Verbindung nur etwa 35% d. Th., da etwa die Hälfte des ursprünglichen Ansatzes der Umesterung zu o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit anheimfällt.

Bei der Identifizierung der vorstehend genannten Phosphorigsäure-ester spielt das Ergebnis der Verseifung eine

---

[1]) Darstellung nach R. Anschütz u. W. O. Emery, Ann. Chem. 239, 310 (1887).

wesentliche Rolle.[1]) Unterstützt wurde dieses im Falle des Phenyl-o-phenylen-phosphits durch eine Phosphorbestimmung:

0,2543 g Subst.: 0,1214 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_9O_3P$ Ber. P 13,4 Gef. P 13,3

c) Der Brenzcatechin-ester der Phenyl-phosphinsäure, $C_6H_5.P(O:)(:O_2:C_6H_4)$ (nach Versuchen von W. Broeker)

Darstellung aus Phenyl-phosphor-oxychlorid[2]) (19,5 g) und Brenzcatechin (11 g):

J. $C_6H_5.P(:O)Cl_2 + (HO_2)C_6H_4 = C_6H_5.P(:O)(:O_2:C_6H_4) + 2HCl.$

Man erhitzte die Reaktionskomponenten $^3/_4$ Stunden im Sandbade auf 160—180°. Das hierbei gebildete dickflüssige Öl unterwarf man der Vakuumdestillation: Sdp.$_9$ 206° (Badtemp. 232°). Der so erhaltene Brenzcatechinester der Phenylphosphinsäure geht nach einiger Zeit in krystallisierten Zustand über.[3]) Er ist leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther. Schmelzpunkt aus Benzol 124—125°.

0,1295 g Subst.: 0,0614 g $Mg_2P_2O_7$. — Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0,0096, 0,0190 g Substanz in 0,1104, 0,1433 g Campher: Δ = 14,5°, 22,0° (K = 40000).

$C_{12}H_9O_3P$ Ber. P 13,4 M 232

Gef. „ 13,2 „ 240, 241

2. Tolyl-o-phenylen-phosphite

Die drei möglichen Tolyl-o-phenylen-phosphite bereitete man aus o- bzw. m- bzw. p-Kresyl-phosphor-dichlorid[4]) und Brenz-

---

[1]) Nach erfolgter Hydrolyse lassen sich Phenol und Brenzcatechin durch Tribromphenolbildung bzw. durch die Bleiacetatprobe nebeneinander nachweisen. Erstere Reaktion wird freilich sehr bald durch dunkelgefärbte Produkte verschleiert, die bei der Einwirkung von Brom auf Brenzcatechin entstehen.

[2]) Gewinnung nach A. Michaelis, Ann. Chem. **181**, 301 (1876); dort als Phosphenyloxychlorid bezeichnet.

[3]) Anreiben der Krystalle mit Benzol beschleunigt diese Umwandlung.

[4]) Darstellung der o- und p-Verbindung nach Wilhelm Strecker und Charlotte Grossmann, Ber. **49**, 81, 83 (1916); m-Kresyl-phosphor-dichlorid erhält man nach W. Broeker, dies. Journ. [2] **118**, 287f. (1928).

catechin. Im Falle der o- und m-Verbindung wurde das entstandene Reaktionsgemisch ebenso sorgfältig und mit völlig entsprechenden Ergebnissen durchgearbeitet[1]) wie im Falle des niedrigen Homologen (vgl. II., 1, b). Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung der bei diesen Umsetzungen erhaltenen, bisher nicht dargestellten Tolyl-o-phenylen-phosphite.

a) o-Tolyl-o-phenylen-phosphit

Farblose Flüssigkeit. $Sdp._{13}$ 159—160° (Badtemp. 190—195°).

0,1346, 0,1125 g Subst.: 0,3116, 0,2617 g CO_2, 0,0549, 0,0457 g H_2O. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0,2670, 0,5062 g Substanz in 15,83 g Benzol: Δ = 0,341°, 0,657° (K = 5140).

$C_{13}H_{11}O_3P$	C 63,4	H 4,5	M 246
	„ 63,1, 63,4	„ 4,6, 4,5	„ 254, 250

b) m-Tolyl-o-phenylen-phosphit

Farblose Flüssigkeit. $Sdp._{11}$ 158—159° (Badtemp. 200°).

0,2700, 0,1733 g Subst.: 0,1242, 0,0795 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{13}H_{11}O_3P$	Ber. P 12,6	Gef. P 12,8, 12,8

c) p-Tolyl-o-phenylen-phosphit

$Sdp._{12}$ 164° (Badtemp. 200—205°). Beim Abkühlen mit Äther–Kohlensäure-Kältemischung und Reiben mit einem Glasstabe Übergang in krystallisierten Zustand. Schmelzpunkt aus Petroläther 25°.

0,1112, 0,1475 g Subst.: 0,2581, 0,3405 g CO_2, 0,0457, 0,0614 g H_2O. — 0,1300, 0,1947 g Subst.: 0,0580, 0,0884 g $Mg_2P_2O_7$. — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0,1702, 0,2749, 0,3449 g Substanz in 16,51 g Benzol: Δ = 0,237°, 0,367°, 0,455° (K = 5140).

$C_{13}H_{11}O_3P$	Ber. C 63,4	H 4,5	P 12,6	M 246
	Gef. „ 63,3, 63,0	„ 4,6, 4,7	„ 12,4, 12,6	„ 224, 233, 236

III. Alkyl-o-phenylen-phosphite

$RO.P{:}O_2[1,2]C_6H_4$

Die Alkyl-o-phenylen-phosphite, wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, bereitet man aus Alkyl-phosphor-di-

[1]) Näheres hierüber: Inaugural-Dissertation von H. Walbrecht (Marburg 1930), S. 32f.

chloriden[1]) und Brenzcatechin, wie unter I., 1 angegeben. Nach Abnutschen des ausgeschiedenen o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphits Vakuumdestillation der Mutterlauge, wobei das gewünschte Alkyl-o-phenylen-phosphit als erste Fraktion übergeht (näheres unter III., 2).

1. Methyl-o-phenylen-phosphit

$Sdp._{15}$ 76—77° (Badtemp. 100—105°).

0,1101 g Subst.: 0,0718 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_7O_3P$ Ber. P 18,2 Gef. P 18,2

2. Äthyl-o-phenylen-phosphit

$Sdp._{11}$ 83—84° (Badtemp. 105°).

0,1635 g Subst.: 0,0970 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_8H_9O_3P$ Ber. P 16,9 Gef. P 16,5

Zum Studium des Ablaufs der Reaktion zwischen Alkoxy-phosphor-dichloriden und Brenzcatechin verfolgte man die Umsetzung äquimolekularer Mengen von Äthoxy-phosphor-dichlorid (44 g) und Brenzcatechin (33 g) genauestens, wobei folgende Verbindungen gefaßt wurden: 1. Chlorwasserstoff, in den Abgasen der Reaktion; 2. Äthylchlorid, ebenfalls in den Abgasen; 3. Äthoxy-phosphor-dichlorid, mitgerissene Spuren in den Abgasen; 4. o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit, krystallisiert ausgeschieden und abgenutscht; 5. Äthyl-o-phenylen-phosphit, $Sdp._{15}$ 75—110° (Badtemp. 105—140°); 6. o-Phenylen-phosphit, $Sdp._{11}$ oberhalb 200° (über freier Flamme) unter partieller Zersetzung. $Sdp._{0,2}$ 180 bis 181° (Badtemp. 230—232°).

Zur Identifizierung des Äthylchlorids leitete man die Abgase der Reaktion in ein Gefäß, das mit Äther-Kohlensäure-Kältemischung gekühlt war. Das erhaltene Kondensat, das große Mengen von Chlorwasserstoff gelöst enthielt, reinigte man durch mehrfaches langsames Umdestillieren in eine mit Eis-Kochsalzkältemischung gekühlte Vorlage. Zuletzt leitete man

[1]) Literatur: N. Menschutkin, Ann. Chem. **139**, 343 (1866); W. A. Kowalewsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **29**, 217 (1897); Chem. Zentralbl. 1897, II, 333. Man arbeitet nach der Vorschrift des letztgenannten Autors und unterbricht den Versuch, sobald die Abscheidung fester, gelber Nebenprodukte beginnt (nach etwa 1—1½ Stdn.).

dabei die Dämpfe durch ein Rohr, das mit Calciumoxyd gefüllt war.

0,2038 g Subst.[1]): 0,4556 AgCl.

C_2H_5Cl Ber. Cl 55,0 Gef. Cl 55,3

Zur Identifizierung der isolierten Phosphorigsäureester boten die bereits mitgeteilten Beobachtungen einen genügenden Anhalt; nur im Falle des o-Phenylen-phosphits schien eine Sicherstellung durch analytische Untersuchung erwünscht:

0,1637 g Subst.: 0,3358 g CO_2, 0,0441 g H_2O. — 0,2214 g Subst.: 0,1289 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{18}H_{12}O_6P_2$ Ber. C 55,9 H 3,1 P 16,1
Gef. „ 55,9 „ 3,0 „ 16,2

Über die Umesterung von Äthyl-o-phenylen-phosphit durch Brenzcatechin in Gegenwart von Chlorwasserstoff ist bereits (I., 2) berichtet worden.

3. n-Propyl-o-phenylen-phosphit

$Sdp._{13}$ 100—102° (Badtemp. 135—140°).

0,1913 g Subst.: 0,1068 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_9H_{11}O_3P$ Ber. P 15,7 Gef. P 15,6

4. n-Butyl-o-phenylen-phosphit

$Sdp._{12}$ 116—117° (Badtemp. 150°).

0,1800 g Subst.: 0,0917 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{10}H_{13}O_3P$ Ber. P 14,6 Gef. P 14,2

IV. Aryl-o-phenylen-thiophosphate

$ArO.P(:S)(:O_2:C_6H_4)$

Zur Darstellung dieser Verbindungen erhitzt man Aryl-o-phenylen-phosphite mit der berechneten Menge Schwefel unter häufigem Umschütteln solange auf 180—190°, bis sich die gelbe Farbe des Ansatzes aufgehellt hat, was etwa 20 Min. dauert. Beim Erkalten krystallisiert das Additionsprodukt aus. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Äther oder Petroläther, gegebenenfalls nach vorausgegangener Vakuumdestillation.

[1]) Die Analysensubstanz brachte man unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure in Kugelröhrchen, die sofort zugeschmolzen wurden. Sodann Bestimmung nach Carius.

1. Phenyl-o-phenylen-thiophosphat

(nach Versuchen von W. Broeker)

Zwei Präparate von Phenyl-o-phenylen-phosphit wurden zwecks Identifizierung (vgl. II., 1) mit Schwefel behandelt. Das aus Phenol und Brenzcatechyl-phosphor-monochlorid erhaltene Phosphit lieferte ein Thiophosphat vom Schmp. 68—69°. Das Umsetzungsprodukt von Phenoxyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin lagerte Schwefel zu einer Verbindung an, die bei 70° schmolz[1]). $Sdp._{10}$ 186° (Badtemp. 215°). Letztere Substanz lieferte bei Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung folgende Werte:

0,0851 g Subst.: 0,0770 g $BaSO_4$, 0,0357 g $Mg_2P_2O_7$. — Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0,0075 g, 0,0111 g Substanz in 0,1094, 0,1066 g Campher: $\Delta = 10{,}5°$, 15,7° ($K = 40000$).

$C_{12}H_9O_3SP$	Ber.	S 12,1	P 11,7	M 264
	Gef.	„ 12,4	„ 11,7	„ 261, 265

2. o-Tolyl-o-phenylen-thiophosphat

$Sdp._{14}$ 197—200° (Badtemp. 230—240°). Schmelzpunkt aus Äther 87—88°.

0,1160 g Subst.: 0,1016 g $BaSO_4$, 0,0479 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{13}H_{11}O_3SP$	Ber.	S 11,5	P 11,2
	Gef.	„ 12,0	„ 11,5

3. p-Tolyl-o-phenylen-thiophosphat

$Sdp._{12}$ 206—208° (Badtemp. 240°). Schmelzpunkt aus Äther 71—72°.

0,1836 g Subst.: 0,1592 g $BaSO_4$, 0,0724 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{13}H_{11}O_3SP$	Ber.	S 11,5	P 11,2
	Gef.	„ 11,9	„ 11,0

4. o-Methoxyphenyl-o-phenylen-thiophosphat

Schmelzpunkt aus Äther 93—94°.

4,715 mg Subst.: 9,226 mg CO_2, 1,697 mg H_2O[2]).

$C_{13}H_{11}O_4SP$	Ber.	C 53,0	H 3,8
	Gef.	„ 53,4	„ 4,0.

[1]) Bei einer Wiederholung des Versuchs erhielten wir das Thiophosphat mit etwas höher liegendem Schmelzpunkt (aus Äther 71—72°).

[2]) Mikroanalyse von Herrn Ing. Dr. W. Ruziczka, Brünn.

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

Über Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft

Von **Ludwig Anschütz**

(Eingegangen am 29. Dezember 1931)

Die bereits andernorts[1]) dargelegten Vorzüge der Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft dürften diesem Verfahren immer zunehmende Verbreitung sichern. Verbesserungen der bisher für diesen Zweck vorgeschlagenen Methodik erscheinen daher sehr erwünscht. Andererseits müssen Anregungen bedenklich stimmen, die bei vermeidbaren Gefahrenmomenten und Unvollkommenheiten veralteter Verfahren beharren. Von diesen Gesichtspunkten aus soll auf eine kürzlich erschienene „Bemerkung zur Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft und aktiver Kohle" von L. N. Lewin[2]) näher eingegangen werden.

Wie aus der Überschrift der genannten Veröffentlichung hervorgeht, bedient sich der Autor statt des neuerdings vorgeschlagenen ungefährlichen Silica-Gels[1]) wiederum der ursprünglich für diese Zwecke verwendeten aktiven Kohle, die zu schweren Explosionen Veranlassung geben kann, wenn sie durch Springen eines Gefäßes mit flüssiger Luft in Berührung kommt. Daher ist große Vorsicht am Platz; ja man sollte sogar, sofern möglich, mit flüssigem Stickstoff statt mit „flüssiger Luft" arbeiten, die bekanntlich zumal bei längerem Aufbewahren aus nahezu reinem Sauerstoff besteht. Dieser kann nämlich bei Bruch der Destillationsapparatur schon durch Zusammentreffen mit Dämpfen oder Kondensaten organischer Körper sehr gefährlich werden.

---

[1]) Ludwig Anschütz, Ber. **59**, 1791 (1926).

[2]) Dies. Journ. [2] **126**, 217 (1930).

Was die Ausführung der Hochvakuumdestillation angeht, so greift L. N. Lewin auf das Verfahren von A. Wohl und M. S. Losanitsch[1]) zurück, das auf der Wirkung eines mit flüssiger Luft gekühlten Adsorptionsmittels beruht und im folgenden kurz als Adsorptionsmethode bezeichnet werden soll. Sie dürfte den Vorzug vor der Methode von E. Erdmann[2]) verdienen, der durch Kondensation einer die Apparatur anfüllenden Kohlendioxydatmosphäre mittels flüssiger Luft das benötigte Hochvakuum herstellt; sein Verfahren sei daher kurz als Kondensationsmethode bezeichnet. Es erscheint sehr begreiflich, daß eine Kombination der Adsorptions- und Kondensationsmethode zu den besten Ergebnissen führt. Dieses Verfahren, das als Kombinationsmethode bezeichnet werden soll, wurde erstmalig von Fred Bedford[3]) und später unabhängig von ihm[4]) in einfacherer Ausführungsform von Ludwig Anschütz[5]) vorgeschlagen. Durch das Zurückgreifen auf die Adsorptionsmethode opfert L. N. Lewin eine Größenordnung des durch die Kombinationsmethode erreichbaren Vakuums[6]), die als Mehraufwand lediglich das Einleiten von trockenem Kohlendioxyd erfordert. Wesentlicher ist, daß letzteres Verfahren schneller wirkt und auch dann noch ein brauchbares Hochvakuum zu erzielen gestattet, wenn die Dichtung der Destillationsapparatur Schwierigkeiten macht.[7])

Als Neuerung bringt Lewin in seiner Arbeit den Vorschlag, bei der Adsorptionsmethode durch Anwendung einer Kapillare ein ruhiges Sieden des Destillationsgutes zu bewirken.

---

[1]) Ber. **38**, 4149 (1905).

[2]) Ber. **36**, 3456 (1903).

[3]) Inaugural-Dissertation (Halle 1906), S. 11 und Skizze 1 im Anhang.

[4]) Die Dissertation Bedfords ist dem Verfasser dieser Notiz erst durch die Arbeit Lewins bekannt geworden.

[5]) Ber. **59**, 1791 (1926).

[6]) Der niedrigste von Lewin gemessene Druck betrug 0,026 mm, während das bei der Kombinationsmethode beobachtete Minimum bei 0,003 mm liegt, vgl. Ann. Chem. **454**, 97 (1927).

[7]) Die Undichtigkeiten der üblichen Destillationsapparaturen lassen sich natürlich niemals ganz beseitigen. Erhält sich das mit der Wasserstrahlpumpe erzeugte Vorvakuum im geschlossenen Apparat etwa 1 Min. ohne größeren Rückgang, so kann eine Hochvakuumdestillation nach der Kombinationsmethode unbedenklich begonnen werden.

Dies ist in der Tat möglich, ohne daß hierdurch das Hochvakuum beeinträchtigt wird, wie nicht anders zu erwarten war, da Richard Anschütz und Rudolf Böcker[1]) sowie später Josef Houben[2]) die gleiche Erfahrung bei der Kondensationsmethode gemacht haben, die an Leistungsfähigkeit die anderen Methoden kaum erreichen dürfte. Übrigens beruht die Angabe von Lewin auf einem Irrtum, daß bei den später vorgeschlagenen Methoden die Anwendung einer Kapillare nicht vorgesehen sei; zum wenigsten trifft dieser Hinweis nicht auf die von Ludwig Anschütz beschriebene Form der Kombinationsmethode zu.[3])

Ferner sei bemerkt, daß die von Lewin vorgeschriebene 3- bis 4-stündige Entgasung des Adsorptionsmittels nach früheren Erfahrungen auf $^1/_4$ Stunde abgekürzt werden kann[4]), wenigstens sofern statt aktiver Kohle aus Aprikosenkernen gewöhnliche Adsorptionskohle oder Silica-Gel verwendet wird, Materialien, die zudem billiger sind. Endlich führt die vom Autor bevorzugte Destillation mit freier Flamme leicht zu Zersetzungen und zur Ablesung von Überhitzungstemperaturen, weshalb sich die Anwendung eines Heizbades empfiehlt.[5])

---

[1]) Ann. Chem. **368**, 78 (1909).

[2]) Ber. **52**, 1460 (1919).

[3]) Dies ergibt sich aus der Zeichnung, Ber. **59**, 1793 (1926). Ferner haben L. Anschütz und W. Broeker, dies. Journ. [2] **115** 381 (1927), gezeigt, daß bei diesem Verfahren selbst Schliffe innerhalb der Apparatur das Hochvakuum nicht beeinträchtigen.

[4]) Vgl. Ludwig Anschütz, Ber. **59**, 1794 (1926).

[5]) Vgl. die bei Hermann Behrendt erschienene Broschüre von Richard Anschütz „Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium", 2. Aufl., S. 23f., Bonn 1895.

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Über stereoisomere Campher-nitrilsäuren[1]), sowie über cis- und cis-trans-Camphersäure-dinitrile und deren Reduktionsprodukte: cis- und cis-trans-bis-amino-methyl-Camphoceane

Von **J. Bredt** und **M. de Souza**

(Eingegangen am 28. Dezember 1931)

Das cis-Camphersäure-dinitril ist bereits[2]) von uns beschrieben worden. Läßt man auf cis-Camphersäure-dichlorid Ammoniak einwirken, so entsteht cis-Campher-sek.-nitrilsäure. Schmp. 152°.

$$C_8H_{14}\begin{cases}CN\ (sek.)\\ COOH\ (tert.)\end{cases}$$

Durch Einwirkung von PCl_5 auf diese Säure und Umsetzung des entstandenen Säurechlorids mit Ammoniak, erhält man cis-Campher-sek.-nitrilsäure-amid[3]) vom Schmp. 130°. Wird dieses mit PCl_5 behandelt, so bildet sich cis-Camphersäure-dinitril vom Schmp. 160°.

Darstellung von trans-Camphersäure-dinitril

Zu 7 g trans-Camphersäure-diamid Schmp. 132°, das nach der früher[4]) angegebenen Methode aus trans-Camphersäure-

---

[1]) Vgl. J. Bredt u. Assen Iwanow, Ber. 58, 56, 62 (1924).

[2]) Ber. 45, 1420 (1912).

[3]) cis-Campher-sek.-nitrilsäure-amid krystallisiert aus heißem Wasser in schimmernden Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 89—90°. Diese enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100° verlieren.

0,1296, 0,3067 g Subst.: 0,0117, 0,0279 g H_2O.

$C_{10}H_{16}ON_2 + H_2O$ Gef. H_2O 9,09 (— 0,07 + 0,00)

Die wasserfreie Substanz, aus Xylol umkrystallisiert, schmilzt bei 130°.

[4]) A. a. O. S. 1422.

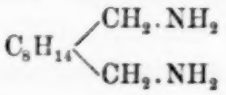
dichlorid dargestellt wurde, ließen wir unter Eiskühlung 16 g PCl_5 einwirken. Schon in der Kälte trat Reaktion ein, welche durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde.

Die noch warme Lösung wird auf Eis gegossen, wobei sich das Dinitril abscheidet, es wird abgenutscht und aus heißem Wasser, dem man einige Tropfen Alkohol zusetzt, umkrystallisiert. Schmp. 144—145°. Ausbeute: 5 g. Es ist sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Ligroin und in heißem Wasser, auch ist es mit Wasserdampf flüchtig.

0,1881 g Subst.: 0,5090 g CO_2, 0,1513 g H_2O. — 0,1762 g Subst.: 26,6 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{10}H_{14}N_2$ Gef. C 74,07 (− 0,27) H 8,64 (+ 0,29) N 17,28 (− 0,37)

Reduktion des cis-Camphersäure-dinitrils zu cis- bis -amino-methyl-Camphocean,



In eine heiße Lösung von 10 g cis-Camphersäure-dinitril in 800 ccm absolutem Alkohol wurden ziemlich schnell 80 g metallisches Na eingetragen. Sobald die Reaktion träge wurde, erwärmte man auf dem Wasserbade. Den erhaltenen Brei zersetzt man vorsichtig mit so viel Eisstücken, daß alles in Lösung geht. Die Flüssigkeit wird in einen großen Destillierkolben gegossen und so weit unter vermindertem Druck eingedampft, bis der Alkohol entfernt ist und das in der konz. Natronlauge unlösliche Diamin sich auf der Oberfläche ölförmig abscheidet. Das Diamin ist mit Alkohol- bzw. Wasserdämpfen schwer flüchtig; kleine Mengen, welche mit übergehen, lassen sich in vorgelegter Salzsäure auffangen und nach dem Eindampfen als salzsaures Salz gewinnen. Die Hauptmenge des Diamins bleibt im Destillierkolben als Ölschicht zurück. Man nimmt in Äther auf, trocknet die etwas gelb gefärbte Lösung mit festem Kalihydrat, entfernt den Äther auf dem Wasserbade und unterwirft den Rückstand einer Vakuumdestillation über festem Ätzkali. $Sdp._{14} = 135—136°$. Ausbeute: 8 g = etwa 75% d. Th. Das Produkt bildet eine wasserhelle glycerin-

artige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Drehung: $\alpha_D^{22} = -3{,}56$ im 0,5 dm-Rohr. $d_4^{16{,}5} = 0{,}9635$. $[\alpha]_D^{22} = -6{,}5^0$.

0,1290 g Subst.: 19 ccm N (21°, 746,5 mm).

$C_{10}H_{22}N_2$ Gef. N 16,47 (+ 0,35)

Zur Darstellung des salzsauren Salzes löst man das Diamin in abs. Äther oder Alkohol und leitet unter Eiskühlung einen Strom von trockenem HCl-Gas hindurch. Nach einiger Zeit fällt das Salz krystallinisch aus. Es wird abgenutscht; nach dem Trocknen schmilzt es nicht beim Erhitzen auf 260°. Mit Platin- oder Quecksilberchlorid gibt es Doppelsalze, ersteres zeigt unter der Lupe sechseckige Blättchen, letzteres glänzende Nadeln.

Die Analyse des Platindoppelsalzes nach Wallach ergab:

0,2002 g Subst.: 0,2946 gr AgCl und 0,0682 g Pt.

$C_{10}H_{24}N_2Cl_2 + PtCl_4$ Gef. Cl 36,68 (− 0,28) Pt 33,60 (+ 0,46)

Bekanntlich findet man nach dieser Methode etwas zu hohe Werte für Platin, denn das Alkali haftet sehr fest am Platin, was man daran erkennt, daß nach dem Anfeuchten des geglühten Platins mit einem Tropfen Wasser rotes Lackmuspapier gebläut wird.

Eine besondere Platinbestimmnng durch Glühen des Doppelsalzes ergab:

0,1937 g Subst.: 0,0649 g Pt.

$C_{10}H_{24}N_2Cl_2 + PtCl_4$ Gef. Pt 33,60 (− 0,10)

Reduktion des trans-Camphersäure-dinitrils zu trans-bis-aminomethyl-Camphocean

In eine heiße Lösung von 9 g trans-Camphersäure-dinitril Schmp. 144—145° in 720 ccm Alkohol wurden unter denselben Bedingungen, wie vorher bei der cis-Verbindung beschrieben, 72 g Natriummetall eingetragen. Das so gewonnene Diamin destilliert über Kalihydrat unter 14 mm Druck bei 135—136° und bildet gleichfalls eine wasserhelle glycerinartige Flüssigkeit von demselben charakteristischen Geruch, dreht aber den polarisierten Lichtstrahl stärker nach links: $\alpha = -10{,}01$ im 0,5 dm-Rohr. $d_4^{16{,}5} = 0{,}9606$. $[\alpha]_D^{22} = -20{,}8^0$.

0,1634 g Subst.: 24,2 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{10}H_{22}N_2$ Gef. N 16,47 (+ 0,60)

Das salzsaure Salz wurde wie das der cis-Verbindung erhalten, es schmilzt ebenfalls nicht bis 260° und bildet auch mit Platin- bzw. Quecksilberchlorid Doppelsalze:

0,2610 g Subst.: beim Glühen 0,0868 g Pt.

$C_{10}H_{24}N_2Cl_2 + PtCl_4$ Gef. **Pt** 33,60 (− 0,34)

Partielle Verseifung des cis-Camphersäure-dinitrils zu cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amid

1 g cis-Dinitril wurde mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und 5—7 Tage stehen gelassen. Die Lösung wird dann auf Eis gegossen, der Niederschlag abgenutscht, mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Zwecks Entfernung unverändert gebliebenen Dinitrils wäscht man mit etwas Äther nach. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden glänzende Nadeln erhalten, welche bei 197—198° schmelzen.

0,1324 g Subst.: 18,2 ccm N (17,5°, 745,5 mm).

$C_{10}H_{16}ON_2$ Gef. **N** 15,55 (+ 0,45)

Verseifung des cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amids zu cis-Camphersäure

Man fügt zu dem vorstehend beschriebenen Nitrilsäureamid nach dem Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit etwas Wasser soviel Natriumnitrit hinzu, bis bei Wasserbadtemperatur keine N-Entwicklung mehr stattfindet. Beim Erkalten und Stehenlassen der Lösung scheidet sich die cis-Camphersäure ab. In Soda gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 186,5—187°.

Über den Mechanismus der Umlagerung von Carboxylderivaten der Camphersäure

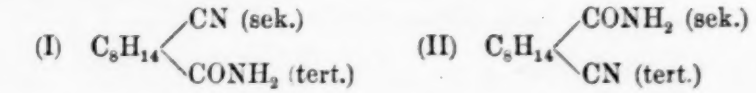
Von **J. Bredt**

I. Umformung von cis-Campher-sek.-nitrilsäure-amid in cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amid

Läßt man cis-Campher-sek.-nitrilsäure-amid[1]) (I) vom Schmp. 130° 5—7 Tage lang mit konz. Schwefelsäure bei Zimmer-

[1]) Ber. 45, 1421 (1921).

temperatur stehen und behandelt dann weiter, wie bei der partiellen Verseifung des Dinitrils angegeben, so erhält man cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amid (II):

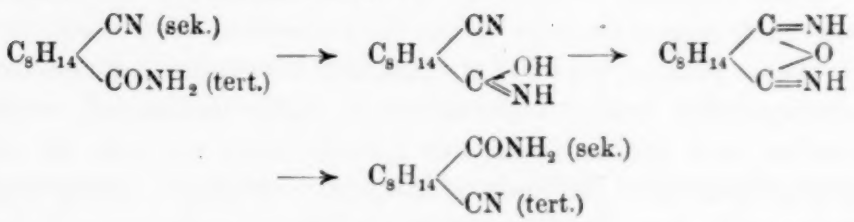


Letzteres schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 198—199,5°. Mischen dieser Substanz mit der aus cis-Dinitril erhaltenen[1]) verändert den Schmelzpunkt nicht.

0,1281 g Subst.: 17,2 ccm N (18°, 759,5 mm).

$C_{10}H_{16}ON_2$ Gef. N 15,55 (+ 0,19)

Zur Erklärung dieser ebenso glatt wie vollständig verlaufenden Umformung könnte man annehmen, daß bei der Behandlung des Campher-sek.-nitrilsäure-amids mit Schwefelsäure die Nitrilgruppe unter Wasseraufnahme verseift, der Säureamidrest dagegen unter Wasserverlust zu Nitril würde. Eine derartige Annahme, daß die Schwefelsäure auf die beiden Reste in entgegengesetzter Weise reagiere, ist jedoch unwahrscheinlich, dagegen ist die Annahme ganz ungezwungen, daß hier eine Atomverschiebung mit Hilfe einer intramolekularen Ringbildung erfolgt, nach der Gleichung:[2]



Eine derartige intramolekulare Umlagerung steht nicht vereinzelt da und findet ihre Bestätigung in der Reaktion, welche nach Lemme und Kerschbaum[3]) bei der Destillation der Ca-Salze der beiden strukturisomeren Campher-nitrilsäuren

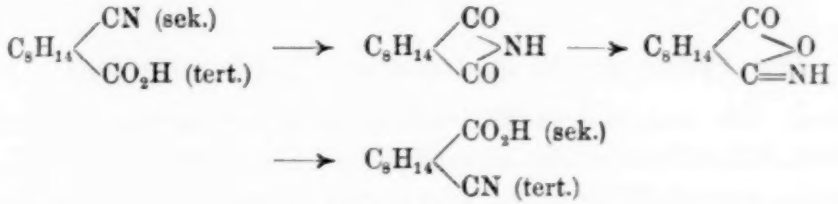
---

[1]) Siehe vorhergehende Beschreibung.

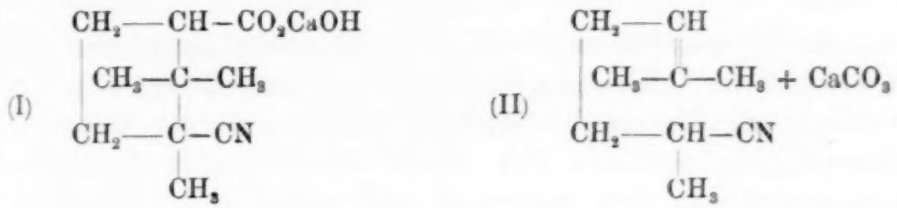
[2]) Das Camphersäure-isoimido-imid, welches aus cis-Campher-sek.-nitrilsäure-amid bei der Behandlung mit Alkalien entsteht [Egli, Helvet. Chim. Acta. XII, 270 (1929) vgl. Bredt und Iwanow, Ber. 58, 60 (1925)] ist gegen Säuren recht beständig und wird von konz. H_2SO_4 nicht in cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amid umgelagert.

[3]) Ber. 33, 2953 (1900).

erfolgt, indem hier ein und dasselbe aliphatische Nitril: 2-6-Bis-methyl-hepten-5-nitril-1 (II) entsteht. Zur Erklärung hierfür nimmt Tiemann an, daß die Carboxyl-gruppe eine Wanderung aus der tertiären in die sekundäre Stellung macht. Bredt und Wornast[1]) erklären den Vorgang durch einfache Atomverschiebung unter Ringbildung wie folgt:



Wir haben dafür die experimentelle Bestätigung beigebracht, indem wir zeigten, daß Camphersäure-imid bei der gleichen Reaktion über Campher-tert.-nitrilsäure (I) zum selben Endprodukt: 2-6-Bis-methyl-hepten-5-nitril-1 (II) führt, nach dem Schema:



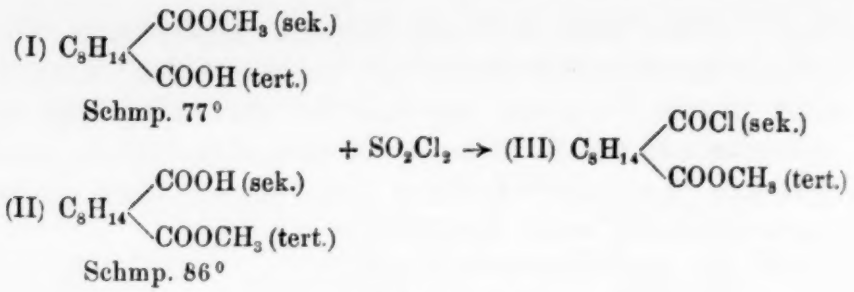
II. Umformung des sauren Camphersäure-sek.-methylesters (ortho-Camphersäure-methylesters) in sauren Camphersäure-tert.-methylester (allo-Camphersäure-methylester)

In einer sehr bemerkenswerten Untersuchung hat Muhammad Qudrat-J-Khuda[2]) gezeigt, daß die beiden sauren Ester der Camphersäure (I u. II) bei der Behandlung mit Thionylchlorid Esterchloride (III) bilden, welche bei weiteren Umsetzungen dieselben Endprodukte liefern und daher als stereoisomer angesehen werden.

---

[1]) Ann. Chem. **328**, 338 (1903).

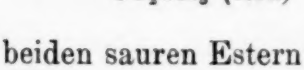
[2]) Journ. chem. Soc. **1930** I, S. 208; Chem. Zentralbl. 1930 I, 2731; vgl. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I, S. 141, Bd. II, S. 302.



Der Beweis wurde in dreifacher Weise erbracht:

1. Die aus den beiden sauren Estern erhaltenen Chloride gehen beim Behandeln mit Na_2CO_3-Lösung in ein und denselben sauren Ester vom Schmp. 86° über.

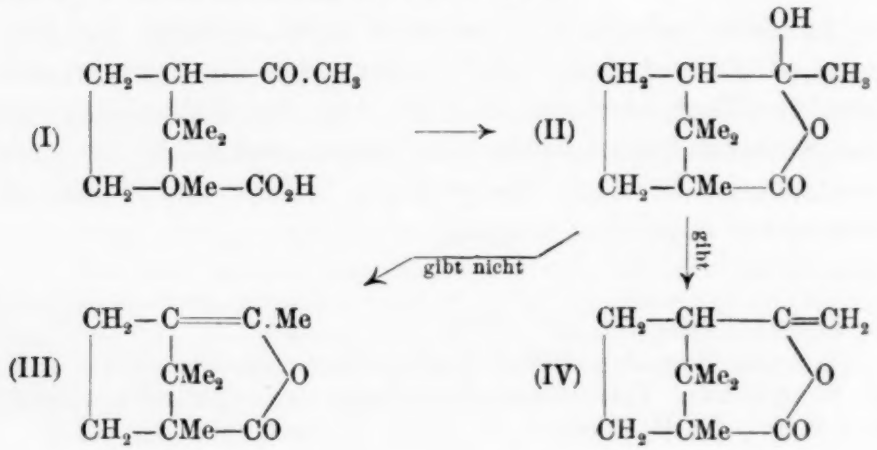
2. Die aus den beiden sauren Estern erhaltenen Chloride geben, mit Zinkmethyljodid behandelt, ein und dasselbe Keton[1]):

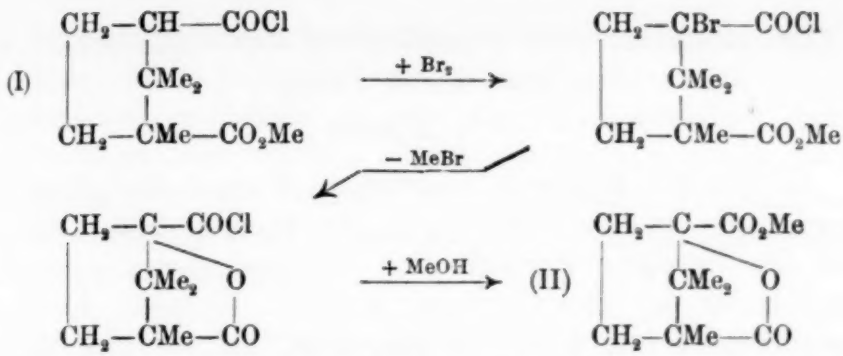


3. Die aus den beiden sauren Estern erhaltenen Chloride (I) geben bei der Behandlung mit Brom und darauf folgender Umsetzung mit Methanol denselben Methylester der Camphansäure (II):

---

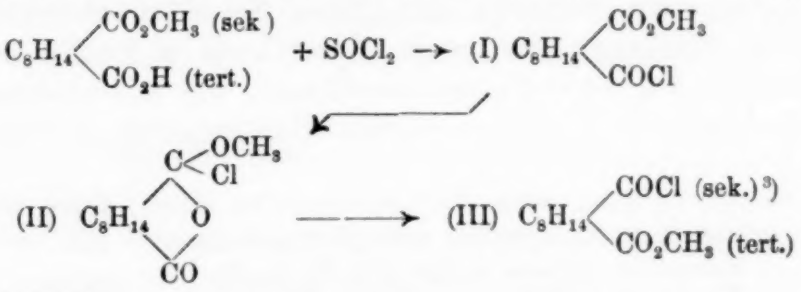
[1]) Aus der Ketoncarbonsäure (I) wurde durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Lacton erhalten, dem der Autor die Formel (III) zuschreibt. Eine solche ist nach der Bredtschen Regel und den Untersuchungen von A. Windaus, Ann. Chem. **442**, 7 (1925) unwahrscheinlich und daher durch die Formel (IV) zu ersetzen.





Aus dieser Gleichartigkeit der Reaktionen der beiden Esterchloride schließt der Verfasser auf Strukturgleichheit der beiden sauren Ester der Camphersäure und glaubt, daß sie nur stereochemisch voneinander verschieden seien.

Aber auch hier liegt die Annahme nahe, daß ähnlich wie beim Camphernitrilsäure-amid (vgl. vorstehend) eine Atomverschiebung zwischen der ortho- und allo-Stellung stattfindet.[1]) Es ist bekannt, daß das sekundäre Carboxyl stärker sauer ist, als das tertiäre. Infolgedessen entsteht beim partiellen Verseifen des Camphersäure-dimethylesters das Salz des sauren Camphersäure-tert.-methylesters. Läßt man andererseits, wie vorstehend angegeben, auf den sauren Camphersäure-sek.-methylester Thionylchlorid einwirken, so bildet sich zunächst das normale Chlorid (I). Dieses hat das Bestreben sich umzulagern und geht durch Ringbildung in das labile Lactonätherchlorid (II) über, welches dann durch Rückwärtsumlagerung zum Chlorid des stärker sauren Camphersäure-tert.-methylesters führt.[2])



[1]) Über die Nomenklatur vgl. dies. Journ. [2] **84**, 788 (1911).

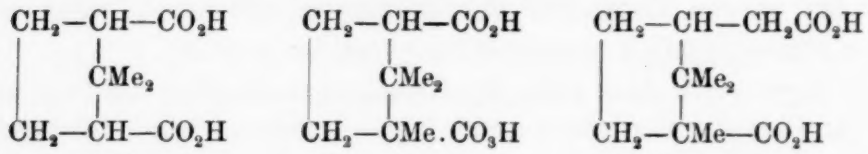
[2]) Vgl. den Mechanismus der Acylwanderung bei Glycolen unter Zwischenbildung eines Dioxalan-derivates, Chem. Zentralbl. **1931**, I, S. 3666.

[3]) Bevor über diese interessante Frage ein abschließendes Urteil gegeben werden kann, müssen die noch bestehenden Widersprüche, für

Zur Geschichte der Konstitution der Camphersäure und deren Ester

Von J. Bredt

Die heute allgemein anerkannte Formel der Camphersäure wurde im Jahre 1893 von J. Bredt aufgestellt.[1]) Ebenso sind die richtigen Formeln für die sogenannten allo- und ortho-Ester der Camphersäure und die Formeln der Apocamphersäure und Homo-camphersäure, so wie ihre Benennungen von mir angegeben worden.[2]) Es wurde gezeigt, daß die Säuren der Campherreihe folgende homologe Reihe bilden:



Apocamphersäure | Camphersäure | Homocamphersäure

In dem Referat meines Vortrages vor der 68. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher in Frankfurt/M. (1896) heißt es[3]):

„Ein zweiter Unterschied (außer dem optischen Verhalten) zwischen Apocamphersäure mit ihren Homologen besteht in ihrem Verhalten bei der Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure. Aus Camphersäure und Homocamphersäure bilden sich hierbei hauptsächlich saure Ester, die Apocamphersäure liefert dagegen glatt 80% an neutralem Ester. Diese Tatsache steht wiederum mit obigen Konstitutionsformeln in bestem Einklang, denn nach Menschutkin werden solche Carboxyle am schwierigsten esterifiziert, die mit quaternären Kohlenstoffen[4]) d. h. also solchen Kohlenstoffen in Bindung

---

welche der Verfasser selbst die Literaturstellen zitiert, durch die von ihm angekündigte Nachprüfung ausgeglichen werden.

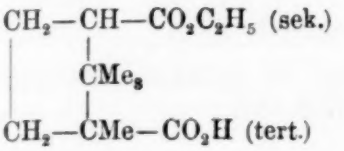
[1]) Semmler, Ätherische Öle Bd. III, S. 421.

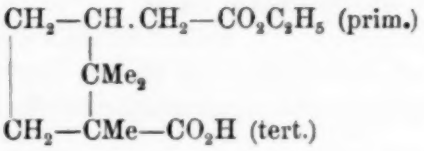
[2]) Ber. **19**, 515 1886); Ann. Chem. **289**, 2 (1895); **292**, 92 (1896); Anschütz, Ber. **30**, 2654 (1897); dies. Journ. [2] **95**, 73 (1917).

[3]) Verhandlungen der Ges. D. N. u. Ä. **1896**, II 1, 127; Chemiker-Zeitung **20**, 343 (1896).

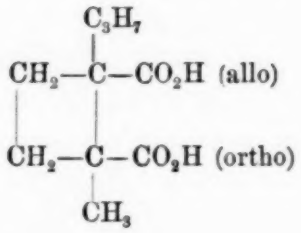
[4]) Man sagt: primär, sekundär und tertiär gebundenes Carboxyl und spricht von primären, sekundären, tertiären und quaternären Kohlenstoffen.

stehen, die ausschließlich mit anderen Kohlenstoffen, nicht aber mit Wasserstoff verknüpft sind. Camphersäure und Homocamphersäure enthalten je ein derartiges Carboxyl, Apocamphersäure aber nicht. Damit ist denn auch die Konstitution des bei der Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure gebildeten sauren Camphersäure-esters und Homocamphersäureesters[1]) wie folgt gegeben:



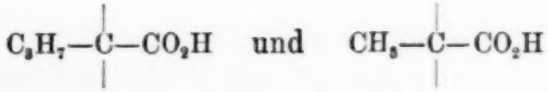


Friedel und gleichzeitig Brühl zeigen, daß bei der Esterifikation der Camphersäure ein saurer Ester entsteht, der verschieden ist von dem sauren Ester, welcher beim Verseifen des neutralen Esters erhalten wird.[2]) Ausgehend von der Kekuléschen Campher-formel nimmt Friedel für die Camphersäure die Formel einer einbasischen Oxy-ketonsäure[3]) an, während Brühl seinen Betrachtungen die V. Meyer-Ballosche Formel:



zugrunde legt.[4])

Über die verschiedenen Funktionen der beiden Carboxyle sagt Brühl: „In der Camphersäure-formel finden wir die Gruppe:



Daß die Funktionen oder die Stärke der beiden Carboxyle ungleich sein müssen, ist selbstverständlich, da in dieser Hinsicht auch die Valeriansäure von der Propionsäure ver-

---

[1]) Bredt u. Rosenberg, Ann. Chem. **289**, 2 (1895); **299**, 16 (1898).
[2]) Vgl. Wegscheider, Wiener Monatsh. **20**, 685 (1899.
[3]) Compt. rend. **113**, 825 (1892); Ber. **25**, Ref. 106 (1892).
[4]) Ber. **24**, 3409 (1891); **25**, 1811 (1892); **26**, 284 (1893).

schieden ist.“ Brühl bezeichnet das Carboxyl der Campher-säure, welches sich am leichtesten esterifizieren läßt, als ortho und das andere als allo.

In der chemischen Literatur wird ziemlich allgemein angegeben, daß Brühl seinen Betrachtungen die Camphersäure-formel mit tert. und sek. gebundenem Carboxyl zugrunde gelegt habe, obgleich ich auf diese Verwechselung früher bereits hingewiesen habe.[1])

[1]) Dies. Journ. [2] **95**, 73 (1917); vgl. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie Bd. I. S. 141.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Über die Synthese und die Nitrierung des Phenylcyclohexans

Von **Otto Neunhoeffer**

(Eingegangen am 10. Dezember 1931)

Im Verlauf einer größeren Arbeit ergab sich die Notwendigkeit, größere Mengen p-Nitrophenylcyclohexan darzustellen. Dabei erwies es sich als unumgänglich, die bei der Synthese und Nitrierung des Phenylcyclohexans auftretenden Reaktionen erneut zu studieren, da der Verlauf derselben mit den vorhandenen Angaben nicht übereinstimmt.

Kursanoff[1]) stellte Phenylcyclohexan dar durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Cyclohexylchlorid (1 Mol) und Benzol (3 Mol). Das Cyclohexylchlorid war durch Einwirkung von Chlor auf Cyclohexan gewonnen. Die Ausbeute betrug 52% d. Th.; der Schmelzpunkt des fraktionierten Produktes war bei $+2{,}5^0$, konnte jedoch durch Ausfrieren auf $+7^0$ erhöht werden. Als weiteres Reaktionsprodukt wurde ein Öl erhalten, in dem durch oxydativen Abbau ein Gehalt an m-Dicyclohexylbenzol wahrscheinlich gemacht wurde.

Mayes und Turner[2]) arbeiteten unter den gleichen Bedingungen, stellten jedoch das Cyclohexylchlorid durch Veresterung von Cyclohexanol mit Salzsäure dar. Das Phenylcyclohexan wurde nicht auf Reinheit geprüft; Nebenprodukte wurden nicht erwähnt. Die Ausbeute betrug 76% d. Th.

Durch Variationen der Versuchsbedingungen erhält man ein klares Bild vom Verlauf der Umsetzung. Wie bei den

---

[1]) Kursanoff, Ann. Chem. **318**, 321 (1901).
[2]) Mayes u. Turner, Soc. **135**, 500 (1929).

meisten Kohlenwasserstoffsynthesen nach der Methode von Friedel und Crafts reagiert das erste Substitutionsprodukt des Benzols, in diesem Falle das Phenylcyclohexan, mit einem weiteren Molekül Alkylhalogenid fast ebenso leicht, wie das unveränderte Benzol. Während jedoch bei Substitution durch Äthyl die Reaktion fast gleichmäßig bis zum Hexaäthylbenzol verläuft[1]), tritt bei der Substitution durch Cyclohexyl ein deutlicher Haltepunkt nach dem Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms ein. Es entsteht neben Phenylcyclohexan in der Hauptsache ein krystallisiertes Dicyclohexylbenzol, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 102° beträgt.

Die Konstitution dieses Dicyclohexylbenzols wurde durch oxydativen Abbau ermittelt. Mit alkalischer Permanganatlösung reagiert die Substanz nicht. Permanganat in saurer Lösung greift auch den Benzolkern an und ergibt nur wenig Hexahydrobenzoesäure. Dagegen läßt sich mittels stark verdünnter Salpetersäure die Oxydation in der Weise durchführen, daß in fast quantitativer Ausbeute die entsprechende Benzoldicarbonsäure entsteht. Diese ist in Wasser, Äther und Chloroform fast ganz unlöslich und sublimiert oberhalb von 300°. Der durch die Einwirkung von Diazomethan gewonnene Dimethylester schmolz bei 142°. Es handelt sich also um Terephthalsäure; Kursanoff glaubte aus der Unlöslichkeit der Säure und aus der Löslichkeit ihres Bariumsalzes auf Isophthalsäure schließen zu müssen, jedoch sind diese Eigenschaften beiden Säuren gemeinsam. Damit ist erwiesen, daß die Cyclohexylreste in dem Dicyclohexylbenzol sich in p-Stellung befinden.

Das Mengenverhältnis, in welchem Mono- und Dicyclohexylbenzol entstehen, steht in Beziehung zu dem Verhältnis, in dem Benzol und Cyclohexylchlorid zur Anwendung kommen. Ein großer Überschuß von Benzol bewirkt eine vorwiegende Bildung von Phenylcyclohexan, während bei Anwendung von weniger Benzol die Menge des gebildeten Dicyclohexylbenzols steigt. Die Mengenverhältnisse gehen aus der folgenden Übersicht hervor.

---

[1]) Ber. 64, 1375 (1931).

Cyclohexylchlorid	Benzol	Phenylcyclohexan	Dicyclohexylbenzol	Verhältnis der umgesetzten Mengen Cyclohexylchlorid
1 Mol.	3 Mol	0,55 Mol.	0,18 Mol.	1,53 : 1
1 Mol.	12 Mol	0,8 Mol.	0,08 Mol.	5 : 1

Die Verwendung von $FeCl_3$ an Stelle von $AlCl_3$ ändert das Versuchsergebnis nicht.

Kursanoff (a. a. O.) gibt an, daß das Phenylcyclohexan, das einen konstanten Siedepunkt zeigte, durch fraktioniertes Ausfrieren noch eine Erhöhung seines Schmelzpunktes erfuhr. Es ist möglich, daß durch die Verwendung nicht ganz reinen Cyclohexans als Ausgangsmaterial für das Cyclohexylchlorid dem Phenylcyclohexan isomere Kohlenwasserstoffe beigemengt waren. Da jedoch auch die Möglichkeit besteht, daß im Verlauf der Synthese Isomerisationen auftreten, wurde das durch sorgfältige Destillation über Natrium gereinigte Phenylcyclohexan eingehend auf Reinheit geprüft.

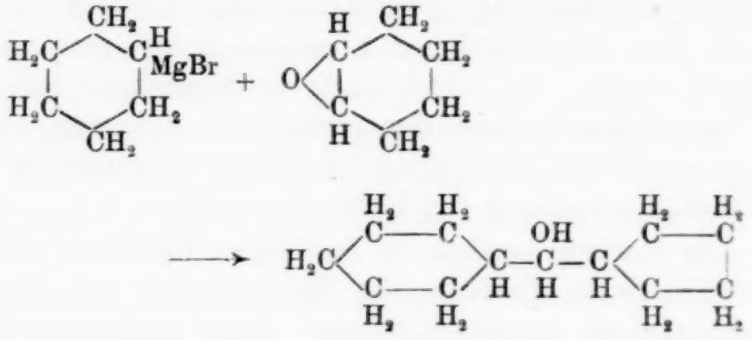
Die Prüfung geschah in der Weise, daß durch Umsetzung krystallisierbarer Derivate des Rohproduktes ein reines Vergleichspräparat dargestellt wurde. Dazu mußte ein Weg gewählt werden, der Strukturänderungen am Kohlenstoffgerüst des Moleküls mit Sicherheit ausschließt. Zu diesem Zweck wurde das Phenylcyclohexan in Nitrocyclohexylbenzol übergeführt. Die krystallisierte p-Verbindung wurde reduziert zum ebenfalls krystallisierbaren p-Aminocyclohexylbenzol, das dann durch Diazotieren und Reduktion wieder in den Kohlenwasserstoff zurückverwandelt wurde. Das so gewonnene Vergleichspräparat zeigte jedoch in Beziehung auf Dichte und Refraktion keine sicher feststellbaren Abweichungen von dem Ausgangsmaterial. Dagegen war sein Schmelzpunkt um 3° höher als der des Ausgangsmaterials. Die Konstanten betrugen:

	d_4^{26}	$n_{He}^{(26°)}$	M	Schmp.
Ausgangspräparat . .	0,9375	1,5246	Gef. 52,30 Ber. 51,81	+3°
Gereinigtes Präparat .	0,9375	1,5249	Gef. 52,33 Ber. 51,81	+6°

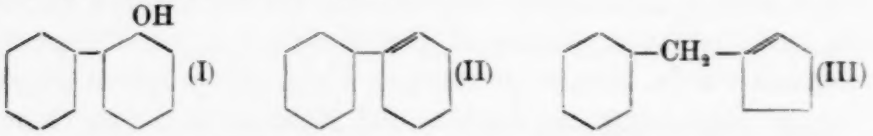
Die Wahrscheinlichkeit, daß isomere Kohlenwasserstoffe die Verunreinigung darstellen würden, war nach diesen Resultaten verhältnismäßig groß.

Es war nun von Interesse, ob bei der Friedel-Craftsschen Synthese die Bildung solcher Isomerer einer gewissen Gesetzmäßigkeit unterworfen ist, ähnlich wie sie bei Grignardsynthesen hydroaromatischer Alkohole und bei Wasserabspaltungen aus hydroaromatischen Alkoholen mittels Zinkchlorid beobachtet wurde.

Vavon[1]) untersuchte im Anschluß an eine Arbeit von Godchot[2]) die Umlagerung, die bei der Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumbromid auf Cyclohexenoxyd eintritt. Er erhält dabei:



Hückel und Neunhoeffer[3]) spalteten aus trans-o-Cyclohexylcyclohexanol (I) mittels Zinkchlorid Wasser ab und erhielten außer dem erwarteten Cyclohexylcyclohexen (II) Cyclohexylcyclopentylmethan (III)



Weitere ähnliche Untersuchungen wurden angestellt von Tiffeneau[4]), Meerwein[5]), Ackermann.[6])

Demnach wäre zu erwarten, daß die Beimengung des Phe-

[1]) Chem. Zentralbl. **99**, I, 2255 (1928).
[2]) Chem. Zentralbl. **99**, I, 1758 (1928).
[3]) Ann. Chem. **477**, 106 (1930).
[4]) Compt. rend. **159**, 771 (1914).
[5]) Ann. Chem. **405**, 142 (1914).
[6]) Diss. Greifswald 1931.

nylcyclohexans aus Phenylcyclopentylmethan besteht, wenn die Isomerisation in analoger Weise erfolgt.

Zur Aufklärung der Konstitution der mitentstandenen Beimengungen wurde in der folgenden Weise verfahren: Durch fraktioniertes Ausfrieren und fraktioniertes Destillieren wurden die Beimengungen so weit angereichert, daß der Schmelzpunkt des erhaltenen Gemisches unterhalb -10° lag. Dabei war der Siedepunkt nur um ungefähr 2° geändert, 237° statt 239°. Die Refraktion wies einen Wert von $n_{He} = 1{,}5184$ gegenüber dem reinen Präparat $n_{He} = 1{,}5249$ auf. Aus 350 g Phenylcyclohexan wurden in der Weise 12 g dieses Gemisches erhalten, ohne daß hierdurch dem Phenylcyclohexan die Gesamtmenge der Beimengungen entzogen wurde. Das so erhaltene Gemisch von Kohlenwasserstoffen wurde mit Ozon behandelt. Durch Einwirkung eines Gases mit hohem Ozongehalt (über 15%) wird der Benzolkern vollständig abgebaut. Neben Glyoxal entsteht auf diese Weise aus dem Phenylcyclohexan Cyclohexylglyoxal. Dieses wurde mit 20prozent. Wasserstoffperoxydlösung oxydiert, wobei Hexahydrobenzoesäure entstand, die durch ihr Amid vom Schmp. 183° charakterisiert wurde. Ein mit reinem Phenylcyclohexan durchgeführter Versuch bestätigte dieses Reaktionsschema.

Der mit dem Kohlenwasserstoffgemisch angestellte Versuch ergab auf diese Weise ein Gemisch von Säureamiden. Dieselben wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol, Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff weitgehend getrennt. Außer dem vom Phenylcyclopentylmethan sich herleitenden Cyclopentylacetamid, Schmp. 149°, wurde noch ein Amid, Schmp. 121°, gefunden, das vermutlich mit dem von Aschan[1]) beschriebenen o-Methyl-Cyclopentylcarbonsäureamid identisch ist (Aschan, Schmp. 121—123°). Dieses würde sich vom o-Methyl-phenyl-cyclopentan herleiten. Die Isomerisierung des Sechsringes unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid bei der Synthese nach Friedel und Crafts findet also nicht nur in der erwarteten Weise statt; sie ist jedoch immer noch einer gewissen Gesetzmäßigkeit unterworfen. Analoge Beispiele sind von Nenitzescu und Ionescu[2]) gebracht worden.

[1]) Ber. **23**, 870 (1899). [2]) Ann. Chem. **491**, 189 (1931).

Vom Cyclopentylacetamid wurde ein Vergleichspräparat hergestellt. Da der Weg und die Resultate von den Angaben der Literatur etwas abweichen, soll hier kurz darüber berichtet werden. Cyclopentanon wurde mit Malonester unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid kondensiert. Der dabei erhaltene Cyclopentylidenmalonester (die Lage der Doppelbindung wurde nicht bestimmt) hatte den $Sdp._{15}$ 151—154°. Er wurde katalytisch hydriert zum Cyclopentylmalonester vom $Sdp._{15}$ 142°. Dieser wurde verseift zur Cyclopentylmalonsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 162° schmilzt. Durch Erhitzen auf 180° wurde Kohlensäure abgespalten. Die so erhaltene Cyclopentylessigsäure wurde mittels Thionylchlorid ins Cyclopentylacetylchlorid übergeführt; $Sdp._{15}$ 68°. Das aus diesem erhaltene Amid krystallisiert sehr gut, aus Äther und Petroläther in schmalen Prismen, aus Benzol in feinen seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 149°.

Die Nitrierung

Kursanoff[1]) nitrierte das Phenylcyclohexan durch vorsichtiges Zugeben von Salpetersäure (d = 1,52) zu dem eisgekühlten Kohlenwasserstoff. Die Ausbeute an Nitroprodukt betrug etwa 82%, wovon 60% als krystallisiertes p-Nitrocyclohexylbenzol abgeschieden wurden. Im nicht krystallisierten Rest wurden durch oxydativen Abbau noch weitere Anteile an p-Verbindung nachgewiesen, die o-Verbindung konnte nicht isoliert werden. Der Verfasser nimmt an, daß sie in zu geringer Menge entsteht.

Mayes und Turner[2]) geben ein Verhältnis der p- zur o-Verbindung von 62:38 an. Die Methoden, nach denen dieses Resultat gewonnen wurde, schließen allerdings Zweifel an seiner Richtigkeit nicht aus. Die Oxydation der Nitrocyclohexylbenzole mit Chromsäure soll bei der p-Verbindung mit quantitativer Ausbeute p-Nitrobenzoesäure geben, während die o-Verbindung bei dieser Behandlung vollständig zerstört werden soll. Geprüft wurde dieses Verfahren an den von den Autoren für rein gehaltenen Verbindungen. Die o-Verbindung ist als Flüssigkeit beschrieben. Sie stellt jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, einen krystallisierten Stoff vom Schmp. 45° dar.

[1]) Ann. Chem. **318**, 321 (1901). [2]) Soc. **135**, 500, (1929).

Daher sind jene Resultate zweifellos irrtümlich. Demselben Trugschluß ist die Methode unterworfen, die durch Extrapolation der Depression des Schmelzpunktes von Gemischen bekannten Gehaltes zu Aussagen über Mischungsverhältnisse führen soll. Zudem läßt sich die Existenz von Molekülverbindungen nachweisen.

Wenn man die Nitrierung des Phenylcyclohexans durchführt wie Kursanoff, indem man Salpetersäure in den gekühlten Kohlenwasserstoff einträgt, so ergeben sich leicht Nebenreaktionen, die bisweilen zu explosionsartiger Zersetzung führen. Diese Nebenreaktionen bestehen in einer Nitrierung des Cyclohexanrings, was man an dem Auftreten alkalilöslicher Nitroprodukte leicht erkennen kann. Diese werden durch nitrose Gase leicht weiter oxydiert, was dann zu heftiger Zersetzung Anlaß gibt. Es wurde versucht, diese Zersetzung durch Zugabe von Harnstoffnitrat zur Salpetersäure zu verhindern. Auf diese Weise läßt sich eine Verbesserung der Methode erzielen.

Der Cyclohexanring wird jedoch von der Salpetersäure nicht angegriffen, wenn man das Phenylcyclohexan in die Salpetersäure einträgt, unter der Bedingung, daß ein derartiger Überschuß von Säure vorhanden ist, daß sich das Phenylcyclohexan darin restlos auflöst. Der Unterschied der beiden Methoden besteht darin, daß die eine in heterogenem, die andere dagegen in homogenem System arbeitet. Es wäre möglich, daß sich im ersten Fall an der Phasengrenzfläche eine Ausrichtung der Phenylcyclohexanmoleküle in dem Sinn ausbildet, daß die gesättigten Cyclohexanringe die Oberfläche besetzen und dadurch zur Reaktion gebracht werden, obwohl sie sonst wesentlich schwerer nitriert werden als der Benzolkern.

Die Nitrierung führt bei keiner der angegebenen Methoden zu einem einheitlichen Mononitroderivat. Denn es liegt der ungünstige Fall vor, daß das Mononitroderivat nicht sehr viel langsamer nitriert wird, als der Kohlenwasserstoff. Man erhält daher fast immer etwas unveränderten Kohlenwasserstoff und wechselnde Mengen Dinitroderivat, welches durch Destillation schwer abzutrennen ist. Noch zwei weitere Umstände erschweren die Trennung des Reaktionsproduktes, nämlich die Bildung von Molekülverbindungen zwischen den einzelnen Bestandteilen und Polymorphie.

Molekülverbindungen, die bei Temperaturen unterhalb + 15° fest werden, wurden in größerer Zahl beobachtet, jedoch wurde auf ihre Isolierung und die Feststellung ihrer Zusammensetzung verzichtet. Nur eine der Molekülverbindungen wurde wegen ihres häufigen Auftretens, ihrer Beständigkeit auch beim Umkrystallisieren und ihres hohen Schmelzpunktes von 54° genauer untersucht. Ihre Zusammensetzung wurde durch Reduktion zu den Aminen und deren Trennung nach Überführung in die Acetylverbindungen bestimmt. Aus 3 g Substanz wurden 0,5370 g p-Cyclohexyl-acetylaminobenzol und 2,2360 g 1-Cyclohexyl-2,4-acetylaminobenzol erhalten. Sie besteht daher aus 4 Mol. 2,4-Dinitrocyclohexylbenzol und einem Mol. p-Nitrocyclohexylbenzol.

Das p-Nitrocyclohexylbenzol ist trimorph. Die Schmelzpunkte der drei Modifikationen differieren um etwa 3°. Die energiereichste Modifikation, Schmp. 54°, krystallisiert in harten, glasklaren dünnen Tafeln mit deutlicher Zonenbildung. Sie wird häufig erhalten beim Krystallisieren kleiner Mengen aus einer mit Salzsäure schwach angesäuerten alkoholischen Lösung. (Das Ansäuren des Krystallisationsmittels dient dazu, die Lichtempfindlichkeit, die hauptsächlich bei der o-Verbindung erheblich ist, herabzusetzen). Eine zweite Modifikation krystallisiert in feinen Nädelchen vom Schmp. 56°. Die dritte, energieärmste Modifikation bildet weiche, fettglänzende Täfelchen vom Schmp. 57° und entsteht fast immer beim Krystallisieren größerer Mengen. Durch Animpfen gehen die beiden ersten Modifikationen in der hier angegebenen Reihenfolge unter Wärmeentwicklung in diese über. Aus der Schmelze oder Lösung kann durch Animpfen jede der drei Modifikationen erhalten werden. Beim o-Nitrocyclohexylbenzol wurde auf eine eindeutige Feststellung von Polymorphie verzichtet.

Die Schwierigkeiten der Nitrierung und die wechselnden Ausbeuten an p-Verbindung erforderten die Ausarbeitung einer zuverlässigeren Methode. Die Nitrierung mit einem Gemisch molekularer Mengen wasserfreier Salpetersäure und Essigsäureanhydrid, wie dies von Pictet und Khotinsky[1]) vorgeschlagen ist, eignet sich im allgemeinen gut. Jedoch geben die Autoren

[1]) Ber. 40, 1163 (1907).

an, daß bei der Möglichkeit von o- und p-Substitution die Nitrogruppe fast ausschließlich in die o-Stellung gelenkt werde; dies wird auf das Vorhandensein des gemischten Anhydrids der Salpetersäure und der Essigsäure, des Acetylnitrats, zurückgeführt. Eine Änderung des Versuchsergebnisses gegenüber der Nitrierung mit reiner Salpetersäure ließ sich im vorliegenden Fall vermeiden durch Zusatz eines Überschusses an Eisessig zum Nitrierungsgemisch. Das Gleichgewicht der Säureanhydride wird auf diese Weise zuungunsten des Acetylnitrats verschoben und so dessen Einwirkung vermieden.

424 g Phenylcyclohexan ergaben 385 g Nitroprodukt. 75 g Phenylcyclohexan wurden zurückgewonnen. Diese wurden nochmals nitriert. Das hierbei nicht Nitrierte wurde verworfen. Von den so erhaltenen 450 g Nitroverbindung wurden 250 g als p-Verbindung abgeschieden, 70 g als o-Verbindung. Die Reinigung geschah jeweils durch zweimaliges Umkrystallisieren und nachfolgende Vakuumdestillation. Die Mutterlaugen wurden wieder aufgearbeitet. Verluste ließen sich bei dem leicht zersetzlichen Produkt nicht vermeiden. Jedoch ist anzunehmen, daß hierdurch aliquote Teile in Wegfall gekommen sind. Die Trennung gelang gegen Schluß nur noch durch wiederholtes Fraktionieren und Krystallisieren unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln und schärfster Kühlung mittels fester Kohlensäure. Jedoch war diesem Verfahren durch die Bildung von Molekülverbindungen eine Grenze gesetzt. 110 g blieben als Gemisch, aus dem krystallisierte Anteile nicht mehr gewonnen wurden. Jedoch wurde bei jedem erneuten Fraktionieren das Verhältnis der abgeschiedenen Mengen o- und p-Verbindung gleich gefunden, wie zu Anfang. Es ist daher nicht damit zu rechnen, daß sich durch eine weitere Trennung das Verhältnis ortho: para verschoben hätte. Die ziemlich große Menge nicht krystallisierter Anteile erklärt sich zwanglos. In ihnen ist die sicher mitgebildete m-Verbindung erhalten, weiter 1-Nitro-1-phenylcyclohexan, etwas Dinitrocyclohexylbenzol und die gesamten Nitrierungsprodukte der Isomeren, die dem Phenylcyclohexan von der Darstellung beigemengt sind.

Das Verhältnis, in dem p- und o-Verbindung bei der Nitrierung des Phenylcyclohexans entstehen, ist demnach 78:22. Daraus geht ein sehr starker sterischer Einfluß des Cyclo-

hexanrings hervor. Die entsprechenden Zahlen beim Diphenyl sind 47 : 53.

Die Isolierung der o-Verbindung, die weder Kursanoff noch Mayes und Turner gelang, bereitet Schwierigkeiten, da sie infolge ihres niedrigen Siedepunktes zusammen mit dem nicht nitrierten Kohlenwasserstoff bei der Destillation übergeht. Sie wurde durch Nachnitrieren dieses Gemisches so weit angereichert, daß es gelang, sie krystallisiert zu erhalten. Der Besitz von Impfkrystallen erleichterte dann auch weiterhin ihre Abtrennung.

o-Nitrocyclohexylbenzol hat einen Siedepunkt von 113° bei 0,5 mm (para 142°); der Schmelzpunkt beträgt 45°. Es krystallisiert aus Äthylalkohol in Form großer, flacher, gelblicher Prismen.

o-Aminocyclohexylbenzol wird erhalten durch Reduktion des o-Nitrocyclohexylbenzols mit Zinn und Salzsäure oder besser durch elektrolytische Reduktion. $Sdp._{0,5} = 106°$; Schmp. +13°. Bei Zimmertemperatur stellt das Amin eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Geruch aromatischer Amine dar, die sich am Licht rötlich färbt. Das Hydrochlorid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 172°. Die Acetylverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan bei 101°; die Benzoylverbindung nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan bei 154°.

Das Amin läßt sich diazotieren; das Diazoniumsalz ist im Gegensatz zum Diazoniumsalz der entsprechenden p-Verbindung, das beständig ist, unbeständig. Es kuppelt mit β-Naphthol, wobei ein ziegelroter Farbstoff entsteht. Beim Verkochen geht das Diazoniumsalz in das o-Cyclohexylphenol über, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 56° krystallisierte und mit einem nach Schrauth[1]) dargestellten Präparat identisch war.

Auch das p-Nitrocyclohexylbenzol wird am besten elektrolytisch reduziert. Das p-Aminocyclohexylbenzol wurde über die Diazoniumverbindung übergeführt in das p-Cyclohexyl-

[1]) Ber. 56, 1904 (1931).

phenol, das mit einem nach Schrauth (a. a. O.) dargestellten Präparat identisch war.

p-Cyclohexyljodbenzol wurde aus p-Cyclohexylphenyldiazoniumchlorid dargestellt durch Einwirkung von Kaliumjodid. Es hat einen $Sdp._{0,5} = 117^0$ und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol einen Schmelzpunkt von $+ 4^0$.

p-Cyclohexylbenzonitril wurde aus der entsprechenden Diazoniumverbindung nach Sandmeyer dargestellt. $Sdp._{0,5} = 123^0$, Schmp. 41^0. Es krystallisiert aus verdünntem Methanol in weißen Nädelchen. Dasselbe Nitril entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das Amid der p-Cyclohexylbenzoesäure und durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf p-cyclohexylbenzolsulfosaures Kupfer.

Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck wird das Nitril gespalten zur p-Cyclohexylbenzoesäure, Schmp. 196^0. Ihr Methylester wurde gewonnen durch Einwirkung von 2 prozent. methylalkoholischer Salzsäure; er hat einen Sdp. $= 120^0$ bei 1 mm und einen Schmelzpunkt von 43^0 nach dem Umkrystallisieren aus Methanol. Das p-Cyclohexylbenzoylchlorid wurde aus der Säure durch Einwirkung von Thionylchlorid gewonnen. Es siedet bei 0,5 mm bei 120^0 und schmilzt bei 36^0. Das p-Cyclohexylbenzamid wurde aus dem Chlorid durch Einwirkung von Ammoniakgas in ätherischer Lösung erhalten. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 218^0.

Das 1-Cyclohexyl-2,4-dinitrobenzol wurde mit fein verteiltem Zinn und Salzsäure reduziert zum 1-Cyclohexyl-2,4-diaminobenzol. Dieses gibt eine Tetrazoniumverbindung, die auch in saurer Lösung mit sich selbst kuppelt. Der dabei erhaltene Farbstoff ist schön kupferbraun mit Goldton, und färbt Baumwolle sehr echt. Die Färbung geschieht am besten in der Weise, daß man die in stark salzsaurer Lösung hergestellte Tetrazoniumverbindung zu einem natriumacetathaltigen Bad gibt, in dem sich das Färbegut befindet.

Beschreibung der wichtigsten Versuche

Phenylcyclohexan

160 g Cyclohexylchlorid wurden mit 1500 ccm Benzol versetzt. Durch Zugeben kleiner Mengen frisch sublimierten

Aluminiumchlorids wurde die Reaktion in Gang gebracht, wenn sie erlahmte, wurde frisches Aluminiumchlorid zugegeben. Gesamtverbrauch etwa 1,5 g. Nach $^3/_4$ Stunden war die Reaktion beendigt. Nach 2stündigem Stehen wurde im Scheidetrichter mit Wasser, starker Lauge und nochmals mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium unter Zusatz von etwas Kohle getrocknet. Darauf wurde das Benzol auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Das Phenylcyclohexan geht bei 13 mm bei 107°, bei 0,5 mm bei 76° über. Im Kolben bleibt ein Rückstand von Dicyclohexylbenzol, der nach dem Erkalten größtenteils krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist der Schmp. 102°. Ausbeute an Phenylcyclohexan 190 g = 78% d. Th., an Dicyclohexylbenzol 7,5 g.

Abbau des Phenylcyclohexans mit Ozon

2 g Phenylcyclohexan wurden mit 7 ccm Eisessig und 3 ccm Wasser versetzt. Durch das Gemisch wurde ein ozonhaltiger Sauerstoffstrom geleitet, bis die oben schwimmende Ölschicht verschwunden war. Dauer etwa 12 Stunden. Dann wurde mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert. Zur weiteren Oxydation wurde längere Zeit mit 20prozent. Wasserstoffperoxydlösung behandelt; darauf wurden die Säuren und die neutralen Anteile getrennt. Die Säuren wurden mit Thionylchlorid in die Chloride übergeführt und diese mittels Ammoniakgas in ätherischer Lösung in die Amide.

Cyclopentylidenmalonester

22 g Cyclopentanon, 45 g Malonester und 26 g Essigsäureanhydrid wurden in zugeschmolzenen Röhren 90 Stunden auf 120° erhitzt. Der Inhalt wurde im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge war unverändertes Ausgangsmaterial. Die Ausbeute an Cyclopentylidenmalonester betrug 4 g; sie ließe sich vermutlich durch Änderung der Versuchsbedingungen erhöhen. $Sdp._{15} = 151 - 154°$. Der Ester wurde in Äther mit Platinoxyd als Katalysator hydriert. Durch Verseifen wurde die Cyclopentylmalonsäure Schmp. 163° gewonnen, aus der durch Erhitzen die Cyclopentylessigsäure dargestellt wurde. Daraus

wurde in der oben angegebenen Weise das Cyclopentylacetamid hergestellt.

3,680 mg Subst.: 8,90 mg CO_2, 3,40 mg H_2O,

$C_7H_{13}ON$ Ber. C 66,09 H 10,31 Gef. C 65,96 H 10,34

Oxydation von Dicyclohexylbenzol

2 g Dicyclohexylbenzol wurden mit 150 ccm Salpetersäure d = 1,04 80 Stunden unter Rückfluß gekocht; darauf wurden 10 ccm konz. Salpetersäure zugesetzt und weitere 90 Stunden gekocht. Die abgeschiedene Säure wurde filtriert und mit Chloroform ausgezogen. Sie sublimierte oberhalb 300°; der mittels Diazomethan in ätherischer Lösung dargestellte Ester schmolz bei 142°.

Nitrierung von Phenylcyclohexan

50 g Eisessig werden mit 11 g Essigsäureanhydrid und 6,5 g rauchender Salpetersäure gemischt. Man läßt erkalten, gibt dann 16 g Phenylcyclohexan hinzu und stellt 2 Stunden in Eiswasser. Größere Ansätze empfehlen sich nicht. Nach 4tägigem Stehen wird aufgearbeitet, wozu mehrere Ansätze vereinigt werden können. Man destilliert im Vakuum auf dem Wasserbad die Säure ab, nimmt das Reaktionsprodukt mit Äther auf, wäscht mit Wasser und schüttelt zum Entfernen aliphatischer sekundärer Nitroprodukte zweimal anhaltend mit 50prozent. Kalilauge durch. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser wird getrocknet und destilliert.

p-Nitrocyclohexylbenzol $Sdp._{0,5}$ = 142°, Schmp. 57°
o- „ „ = 113°, „ 45°

3,926 mg Subst.: 10,11 mg CO_2, 2,62 mg H_2O.

$C_{12}H_{15}O_2N$ Ber. C 70,21 H 7,36 Gef. C 70,23 H 7,47

Elektrolytische Reduktion des p-Nitrocyclohexylbenzols

Die Apparatur war ähnlich der von Erich Müller[1]) für die Reduktion von Nitrobenzol beschriebenen. Die Anode war erheblich größer, ein aufgerolltes Bleiblech von 15 × 20 cm Seitenlänge, die Kathode ein Kupferdrahtnetz. Der Katholyt

[1]) E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 212.

bestand aus 75 ccm konz. Salzsäure, 600 ccm 96prozent. Äthylalkohol, 300 ccm Wasser, 3 g Zinnchlorür und 61,5 g Nitrocyclohexylbenzol. Der Anolyt war 20prozent. Schwefelsäure. Der Elektrolyt wurde heiß eingefüllt; er wurde durch die Stromwärme während der Reaktion nahe am Sieden erhalten. Verdampfende Flüssigkeit wurde durch Zugabe von 96prozent. Alkohol ersetzt. Die Stromstärke betrug 16 Ampere. Der Katholyt wurde öfters kräftig durchgerührt, da leicht Verarmungserscheinungen auftreten. Die Stromausbeute ist nahezu quantitativ. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Teil des Alkohols aus dem Katholyten abgedampft; darauf wurde zur Krystallisation gestellt. Wenn zu viel Alkohol abgedunstet wird, fällt das p-Cyclohexylanilinhydrochlorid als Gallerte aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Elektrolytische Reduktion des o-Nitrocyclohexylbenzols

Die Ausführung ist dieselbe wie bei der p-Verbindung; jedoch hat der Katholyt infolge der größeren Löslichkeit der o-Verbindung folgende Zusammensetzung: 75 ccm konz. Salzsäure, 550 ccm 96prozent. Alkohol, 350 ccm Wasser, 3 g Zinnchlorür und 61,5 g Nitroverbindung. Die Aufarbeitung ist dieselbe. Da die p-Stellung zur Nitrogruppe nicht besetzt ist, entsteht durch Umlagerung der Hydroxylaminverbindung etwas Nebenprodukt.

o-Cyclohexylanilin, $Sdp._{0,5} = 106°$, Schmp. $+13°$

3,600 mg Subst.: 10,88 mg CO_2, 3,23 mg H_2O.

$C_{12}H_{17}N$ Ber. C 82,20 H 10,05 Gef. C 82,42 H 10,04

Acetylverbindung aus Amin und Essigsäureanhydrid in Äther, Schmp. 101°

3,850 mg Subst.: 10,90 mg CO_2, 3,09 mg H_2O.

$C_{14}H_{19}ON$ Ber. C 77,35 H 8,84 Gef. C 77,22 H 8,98

Benzoylverbindung aus Amin und Benzoesäureanhydrid in Äther; Schmp. 154°

3,803 mg Subst.: 11,37 mg CO_2, 2,63 mg H_2O.

$C_{19}H_{21}ON$ Ber. C 81,66 H 7,59 Gef. C 81,54 H 7,74

p-Cyclohexyljodbenzol

Die Diazotierung des p-Cyclohexylanilins ist infolge der Schwerlöslichkeit seiner Salze schwierig. Um das Hydrochlorid

in genügend feiner Verteilung zu erhalten, wurde es durch Ausfällung der ätherischen Lösung des Amins mit HCl-Gas dargestellt. 42 g p-Cyclohexylanilin-hydrochlorid wurden zusammen mit 50 ccm konz. Salzsäure, 150 ccm Wasser und 150 g kleingestoßenem Eis in eine Stöpselflasche gebracht. Hierzu wurde die berechnete Menge Nitritlösung in kleinen Anteilen unter kräftigem Umschütteln zugegeben. Dann wurde unter häufigem Schütteln noch eine Stunde in Eis stehen gelassen. Die so erhaltene Lösung wurde filtriert und in dünnem Strahl zu einer Lösung von 60 g Kaliumjodid in 120 ccm Wasser gegeben. Als die lebhafte Stickstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Petroläther aufgenommen und mit Kalilauge durchgeschüttelt. Darauf wurde zur Entfernung des mit Lauge nicht vollkommen abtrennbaren p-Cyclohexylphenols je einmal mit 88-, 90- und 92prozent. Methylalkohol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde fraktioniert. $Sdp._{05} = 117°$; Schmp. $= +4°$. Ausbeute 52 g = 90% d. Th.

p-Cyclohexylbenzonitril

35 g p-Cyclohexylanilinhydrochlorid wurden in der oben angegebenen Weise diazotiert; jedoch kamen nur 25 ccm Salzsäure zur Anwendung. Die filtrierte Lösung wurde zu einer warmen Lösung von Kupfercyanürcyankalium gegeben, die durch Versetzen einer Auflösung von 65 g Kupfervitriol in 240 ccm Wasser mit einer Lösung von 75 g Kaliumcyanid in 120 ccm Wasser bereitet war. Dann wurde noch eine Stunde erwärmt, mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. $Sdp._{0,5}$ = 123°; Schmp. 41°. Ausbeute 13 g = 42% d. Th.

3,810 mg Subst.: 11,79 mg CO_2, 2,84 mg H_2O.

$C_{13}H_{15}N$ Ber. C 84,28 H 8,16 Gef. C 84,40 H 8,34

p-Cyclohexylbenzoesäure

7 g p-Cyclohexylbenzonitril wurden mit 15 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit wenig Wasser versetzt, die ausgeschiedene Säure abfiltriert und aus Hexahydrotoluol umkrystallisiert. Schmp. 196°.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen technischen Hochschule zu Prag, landwirtschaftliche Abteilung Tetschen-Liebwerd

Über Stärke

Von **Alfred Eckert** und **Adolf Marzin**

(Eingegangen am 28. Dezember 1931)

Daß die von der Pflanze gelieferte Stärke kein im Sinne des Chemikers einheitlicher Stoff sei, wurde schon von vielen Seiten behauptet. Eine schöne Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur findet man in E. Parow's „Handbuch der Stärkefabrikation", zweite Auflage, 1928 und in H. Pringsheim's „Polysacharide", dritte Auflage, 1931. Nach dem Stande der heutigen Forschungen spricht man von einer Hüllsubstanz, dem Amylopektin und einer Inhaltssubstanz der Amylose, Namen, die sich durchgesetzt haben. Demgegenüber steht die Ansicht einer Reihe namhafter Forscher, die die pflanzliche Stärke für einen einheitlichen Stoff halten. Daß dies bis in die neueste Zeit geschieht, beweisen z. B. die Ausführungen von E. Peiser.[1])

Wir waren mit der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Stärke beschäftigt. Das Studium dieser Reaktion wurde aus einem anderen Grunde vorgenommen. Bei dieser Reaktion wurde die Beobachtung gemacht, daß ein Anteil des Stärkekornes durch das Reagens viel schwerer angreifbar ist als ein anderer Anteil. Gleichzeitig wurde bemerkenswerterweise gefunden, daß die Jodreaktion des schwerer angreifbaren Anteils immer schwächer und schwächer wird, bis sie schließlich wenigstens bei Kartoffelstärke ganz verschwindet. Auch schon früher wurde von verschiedenen Seiten die Beobachtung gemacht, daß Stärke von namentlich enzymatischen Reagenzien in verschieden leicht aufspaltbare Anteile zerlegt werden kann, doch ist eine zur Trennung ausreichende, verschieden schwere Angreifbarkeit der verschiedenen organischen Bestandteile des

[1]) E. Peiser, Zeitschr. f. Phys. Chem. 161, 210 (1926).

Stärkekornes unserer Ansicht nach bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Nach Gružewska[1]) kann man Stärke in zwei Substanzen durch Behandlung mit Lauge zerlegen und nach den Angaben zahlreicher Forscher scheint gerade diese chemische Methode am häufigsten angewandt worden zu sein, um einerseits reines Amylopektin, andererseits reine Amylose zu gewinnen. Es sei aber ausdrücklich erwähnt, daß neben diesen rein chemischen Methoden auch rein physikalisch arbeitende Verfahren zur Trennung der Bestandteile des Stärkekornes Verwendung gefunden haben. Besonders sei hingewiesen auf die kolloidchemischen Arbeiten von Samec. Uns will es aber scheinen, daß bisher niemand von den Forschern reine Substanzen im Sinne des Chemikers in der Hand gehabt hat, und das, was in der Literatur als Amylopektin bezeichnet wird, ist wohl stets ein Gemenge von Amylopektin mit Amylose. Dasselbe gilt von der Amylose.

Wie schon oben erwähnt, kann man durch Einwirkung alkoholischer Säure auf Stärke eine solche Trennung bewirken. Es gelingt so unschwer, eine Fraktion aus dem Stärkekorn herauszupräparieren, die sich durch gar keine oder nur schwache Jodreaktion auszeichnet. Wenn man Stärke mit methylalkoholischer Salzsäure kocht, so bemerkt man, daß die Stärkekörner schon nach kurzer Zeit platzen. Während die Inhaltssubstanz recht rasch weiteren Veränderungen unterliegt, ist die Hüllsubstanz auffallend resistent, und erhält man genügend lange Zeit das Sieden, so gelingt es auf diesem Wege, die beiden Komponenten vollständig voneinander zu trennen.

Wir stimmen mit Samec vollkommen in dem Befunde überein, daß Stärken aus unterirdischen Organen weit mehr von der Hüllsubstanz enthalten als die Stärken aus Samen. Als leicht beschaffbare und im Handel erhältliche Stärkesorten haben wir bisher Kartoffel-, Arrow-Root-, Mais-, Weizen- und Reisstärke untersucht. Wenn wir nach diesen Versuchen die schwerer angreifbare Hüllsubstanz quantitativ zu bestimmen trachteten, so erhielten wir genau wie Samec bei Kartoffelstärke 83%, bei Arrow-Rot 80%, bei Weizen 63%, bei Mais 75% und bei Reis 80%.

[1]) Gatin-Gružewska, Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 540 (1908).

Wir glauben nicht, daß die von uns so isolierte Hüllsubstanz des Stärkekornes mit der natürlichen Hüllsubstanz identisch ist, immerhin gelingt es auf diese Weise recht leicht, eine möglichst reine von Amylose freie Amylopektinsubstanz zu gewinnen.

Es sei betont, daß das Amylopektin der Kartoffelstärke besonders leicht gewinnbar ist und daß ein derartiges Amylopektin in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur keine Jodreaktion zeigt, wenn man die Reaktion wie üblich auf dem Objektträger ausführt, wenn man aber das so erhaltene Amylopektin zuerst in Wasser löst, abkühlt und nun mit Jod tingiert, so erhält man eine Rotfärbung. Die aus Samen isolierten Amylopektinfraktionen färben sich mit Jod violett, wobei im Farbton mehr das Rot überwiegt.

Bei Samenstärken wurde der Eindruck gewonnen, daß eine Trennung viel schwieriger als bei Kartoffelstärke zu erreichen ist. Erzwingt man eine Trennung, dann wird wohl das Amylopektin stets stark mitverändert.

Versuche

Zur Darstellung von Amylopektin aus Stärken wurde folgender Weg eingeschlagen. 25 g Stärke wurden mit 300 ccm möglichst trockenen Methylalkohol versetzt, in den trockenes Salzsäuregas so lange eingeleitet wurde, bis die Lösung etwa n/10 salzsauer war. Mit Rückflußkühler wurde nun ungefähr 24 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden Versuchsproben unter dem Mikroskope nach Zusatz eines Tropfens alkoholischer Jodlösung geprüft. Nach einiger Zeit bekommen die Stärkekörner Risse, platzen auf, wobei die Amylose herausgelöst wird. In einigen Fällen konnten wir die Beobachtung machen, wie rein blau gefärbter Amylosekörper aus ungefärbter Hülle hervorquillt. Nachdem sämtliche Amylose aus den Hüllen herausgelöst ist, erhält man auf die übliche Art auf dem Objektträger mit alkoholischer Jodlösung nicht färbbare Stärkekornhüllen, die teils mehr oder weniger zerrissen sind und nach ihrer unveränderten Struktur leicht als Bestandteile der jeweils verwendeten Stärke erkannt werden können. Der Kolbeninhalt wird darauf durch ein Glas-Gooch-Filter gegossen und das zurückbleibende Amylopektin mit

Methylalkohol und darauf mehrmals mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen bei etwa 50° C im Trockenschranke erhält man ein rein weißes lockeres Pulver, das von seiner mikroskopischen Struktur nichts verloren hat.

Besonders schöne mikroskopische Bilder konnten bei den Aufspaltungsversuchen mit Mais- und Weizenstärke erhalten werden, bei denen die plattgedrückten Körner immer an den Rändern aufspringen und dann dünne Deckel von Amylopektin liefern, die die Form eines Uhrglases besitzen. Die aufspaltende Wirkung konnte auch mit anderen stark dissoziierten Säuren, so z. B. mit Schwefelsäure erzielt werden und beruht wohl auf dem H-Ionengehalt des Reagens. Um uns die umständlichere Handhabung in der Dosierung mit trockenem HCl zu ersparen, setzten wir je 300 ccm Methylalkohol, 2 ccm konz. Schwefelsäure zu und erhielten so die gleichen Werte und Präparate von gleich prächtigem Aussehen. Wasserfreie Oxalsäure erwies sich, obwohl entsprechend größere Mengen verwendet wurden, infolge ihrer trägeren Wirkung als weniger geeignet. Hervorgehoben sei noch, daß Kartoffelstärke mit n/40 methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure noch aufgespalten werden konnte.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes Prag

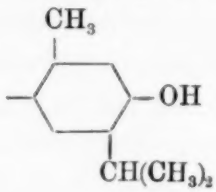
Chinolinderivate, XXXV

Synthese 2-phenylierter 2′-i-Propyl-4′-oxy-5′-methyl-4-chinoline

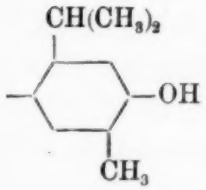
Von **Hanns John** und **Emil Andraschko**

(Eingegangen am 4. Januar 1932)

In einer früheren Mitteilung[1]) wurden Chinolinderivate beschrieben, die in der 2-Stellung durch i-Propyl-m-kresol



substituiert sind. — Nachstehend sei über die Bereitung von 4-Chinolinen berichtet, in denen dieses Phenol durch das i-Propyl-o-kresol



ersetzt ist.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_2.CH:(CH_3)_2.OH.CH_3.C_9H_5N.COOH$

5 g Isatin werden in 35 g 33prozent. Kalilauge gelöst, 7 g 4-Oxy-2-i-propyl-5-methyl-acetophenon (Schmp. 89°) zugefügt und die Flüssigkeit 10 Stunden auf dem Wasserbade

[1]) H. John u. E. Andraschko, dies. Journ. (2) **131**, 90 (1931).

unter Rückflußkühlung erwärmt. Dann wird mit 80 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat in der Kälte mit n/2-Salzsäure schwach angesäuert. Nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank wird die gelbe Substanz mit kaltem Wasser chlorfrei und neutral gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Menge: 6,7 g. Schmp. 271°. Dieses Produkt wird in 100 ccm n/2-Soda gelöst, die Lösung heiß filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit n/2-Salzsäure angesäuert. Nach Waschen und Trocknen bei 110° wiegt die so erhaltene, bei 279° schmelzende Substanz 6,1 g. Aus 40 ccm Alkohol kommen gelbe, prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2923 g Subst.: 11,9 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{20}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,36 Gef. N 4,47

0,6522 g Subst.: 20,1 ccm n/10-NaOH. — Ber. 20,32.

Die Säure löst sich in der Hitze leicht in Methyl-, Äthyl-, i-Propylalkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, Toluol und Xylol. In Wasser ist das Produkt fast unlöslich, leicht in verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in der Hitze löslich sind, Kaliumchromat würfelförmige, schwer lösliche Krystalle, Kaliumferrocyanid einen undeutlich krystallisierten, schwer löslichen Niederschlag. Jod–Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base eine krystallinische, braune Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert in dünnen, langen Nadeln.

Das Li-, Be-, Mg-, Sr- und Pb-Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Al-, Co-, Ni-$_2$, Zr-, Rh- und Bi-Salz erscheint in Form von undeutlich krystallisierten Niederschlägen. Das Ca-Salz kommt in prismatischen Nadeln, das Fe-Salz bildet gelbe, an den Enden zugespitzte Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. Das Cu-Salz stellt eine krystallinische, in der Hitze etwas lösliche Fällung dar, das Rb-Salz gut ausgebildete, prismatische Nadeln. Das Ag-Salz bildet kleine, zu Drusen vereinigte Prismen, das Cd-Salz kleine, oft zu sternchenförmigen Drusen angeordnete Nadeln, die sehr schwer löslich sind. Das Ba-Salz kommt in großen rhombischen Platten, das Pt-Salz in oft strahlig vereinigten nadelförmigen Krystallen, das Au-Salz in kugeligen, schwer löslichen Drusen, das Hg-Salz in schwer löslichen Nadeln, das UO_2-Salz als eine krystallinische, schwer lösliche Fällung.

Die wäßrige Lösung wird durch verdünnte Eisenchloridlösung beim Erwärmen dunkelrot.

Methylester. 3 g Säure (Schmp. 279°), 4,8 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 60 ccm absoluter Methylalkohol werden 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 50 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 10prozent. Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Es fällt ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach 24stündigem Stehen im Eisschrank sulfatfrei und neutral gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wiegt die Substanz 2,5 g. Schmp. 188°. Zwecks Reinigung wird das Produkt zunächst aus 100 ccm trockenem Äther umkrystallisiert. Nachfolgende Umkrystallisation aus 30 ccm 75prozent. Alkohol ergibt 2,2 g schön krystallisierter, gelber Prismen vom Schmp. 192°. Nochmalige Umkrystallisation aus 15 ccm Toluol liefert große, an den Enden abgeschrägte Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2256 g Subst.: 8,6 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{21}H_{21}O_3N$ Ber. N 4,18 Gef. N 4,10

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, schwer in Petroläther und Wasser.

Die wäßrige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid braunrot.

2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-chinolin,
$C_6H_2.CH:(CH_3)_2.OH.CH_3.C_9H_5N$

5 g bei 110° getrocknete und fein gepulverte 2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 279°) werden in einer Retorte zunächst mit kleiner Flamme zum Schmelzen gebracht und nach Beendigung der Gasentwicklung der Inhalt der Retorte abdestilliert. Das so erhaltene, braune Öl erstarrt nach Verreiben mit etwas Petroläther zu einer krystallinischen Masse, die 2,9 g wiegt und bei 109° schmilzt. Zwecks Reinigung wird die Substanz mit 50 ccm 3prozent. Natronlauge erwärmt, die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert, und das Filtrat in der Kälte mit Essigsäure schwach angesäuert. Das dadurch ausfallende Produkt wird nach 12stündigem Stehen im Kühlschrank auf einem Filter gesammelt, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Schmp. 118°. Menge: 2,5 g. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 125°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 15 ccm Alkohol läßt kein weiteres Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten.

0,1992 g Subst.: 9,0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{19}H_{19}ON$ Ber. N 5,00 Gef. N 5,06

Die Substanz löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat krystallisiert in kleinen, in der Hitze löslichen Nadeln, Sulfat und Nitrat bilden krystallinische, in der Hitze lösliche Niederschläge.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates lange, prismatische Nadeln, welche in der Hitze leicht löslich sind, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid krystallinische, in der Hitze lösliche Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieser Substanz eine amorph erscheinende braune Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Die wäßrige Lösung wird durch verdünnte Eisenchloridlösung beim Erhitzen hellrot.

2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-6-brom-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_2.CH:(CH_3)_2.OH.CH_3.Br.C_9H_4N.COOH$

2,4 g 5-Brom-isatin[1]) (Schmp. 247°), gelöst in 10 g 33prozent. Kalilauge und 2 g 4-Oxy-2-i-propyl-5-methylacetophenon werden 12 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens mit 50 ccm Wasser verdünnt und der Versuch wie vorstehend aufgearbeitet. Ergebnis: 4 g Substanz vom Schmp. 282°. Das Produkt wird in 150 ccm 2n-Sodalösung heiß gelöst, die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen, filtriert und das Filtrat mit n/1-Salzsäure angesäuert. Nach Waschen und Trocknen bei 110° wiegt die so erlangte, bei 294° schmelzende Säure 3,8 g. Aus 100 ccm Alkohol 3,5 g große, gelb gefärbte Prismen. Schmp. 295°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 100 ccm Methylalkohol läßt kein Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten.

[1]) W. Borsche u. W. Jakobs, Ber. 47, 355, 360 (1914).

0,2748 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{20}H_{18}O_3NBr$ Ber. N 3,50 Gef. N 3,51

0,5456 g Subst.: 13,5 ccm n/10-NaOH. — Ber. 13,64 ccm.

Die Säure ist in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol in der Hitze löslich, in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol, Petroläther und Wasser fast unlöslich.

Das Li-Salz bildet einen gelben, undeutlich krystallisierten Niederschlag, das Be-Salz eine amorph erscheinende, in der Hitze etwas lösliche Fällung, das Mg-Salz krystallisiert in farblosen, großen, in der Hitze leicht löslichen Prismen, das Al-Salz in unregelmäßigen, in der Hitze etwas löslichen Platten, das Ca-Salz in löslichen, zu Drusen angeordneten Nadeln, das V-Salz erscheint amorph, das Mn-Salz in gelben, plattenförmigen Krystallen, das Fe-Salz kommt in langen, verfilzten Nadeln, Co- und Ni-Salz bilden schwer lösliche Niederschläge, das Cu-Salz unregelmäßige, in der Hitze etwas lösliche Platten, das Rb-Salz ist sehr leicht löslich, das Sr-Salz krystallisiert in farblosen, leicht löslichen Würfeln, das Bi-Salz ist eine amorph erscheinende Fällung. Ag- und Cd-Salz sind in der Hitze etwas lösliche, undeutlich krystallisierte Niederschläge, das Ba-Salz krystallisiert in farblosen, wasserlöslichen, rhombischen Platten, das Au-Salz kommt in kugeligen Krystalldrusen, das Hg-Salz ist sehr leicht löslich, das Pb-Salz erscheint in Form plattenförmiger, gelber Krystalle, die sich in der Hitze etwas lösen, das UO_2-Salz in wasserlöslichen, schwach gelben Prismen.

Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel-rotbraun.

2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′,4-dimethyl-chinolin, $C_6H_2.CH:(CH_3)_2.OH.CH_3.C_9H_5N.CH_3$

3 g o-Amino-acetophenon und 4,4 g 4-Oxy-2-i-propyl-5-methyl-acetophenon werden in 30 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst und die Lösung nach Hinzufügen von 30 ccm 10 prozent. Natronlauge 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird der Alkohol abdestilliert, die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit mit 30 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat mit n/1-Essigsäure schwach angesäuert. Der aus langen Nadeln bestehende, schwach gelbe Niederschlag wird nach 12 stündigem Verweilen im Kühlschrank mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,2 g. Schmp. 80°. Umkrystallisation aus 30 ccm 70 prozent. Methylalkohol liefert

nadelförmige Krystalle, welche nach Trocknen im Vakuum 3 g wiegen und bei 81° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 30 ccm Alkohol ergibt weiße, prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1944 g Subst.: 8,2 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{20}H_{21}ON$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,68

Die Verbindung löst sich leicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther, Wasser und n/10-Mineralsäuren.

Das Chlorhydrat bildet einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, das Sulfat in der Hitze etwas lösliche, schöne rhombische Platten. Das Nitrat ist leicht löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung farblose, meist zu Büscheln vereinigte, lange Nadeln, die in der Hitze etwas löslich sind, Kaliumchromat einen gelben, schwer löslichen Niederschlag, der aus monoklinen Krystallen besteht, Kaliumferrocyanid gibt keine Fällung. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base einen amorph erscheinenden, braunen Niederschlag. Das Pikrat erscheint in Form hexagonaler, in Alkohol sehr leicht löslicher Platten.

Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid hellrot.

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 2. Januar 1932)

Die 3-Methylgallussäure (I) war zuerst von Vogl[1]) durch Nitrierung des Vanillins, nachfolgende Reduktion, Austausch der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe und Überführung der Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe erhalten worden. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist sehr schlecht, und wie die Versuche späterer Forscher zeigten, ist die Substanz auch sehr unrein, da der von Vogl angegebene Schmelzpunkt um 20° niedriger ist als der reinen Verbindung. Das nachher von Fischer[2]) empfohlene Verfahren ist auch umständlich und wegen der Verwendung von Diazomethan sehr kostspielig. Sehr gute Resultate lieferte das vor kurzem angegebene Verfahren von Bradley, Robinson und Schwarzenbach.[3]) Nach diesem Verfahren wird Gallussäuremethylester in acetonischer Lösung mit Benzophenonchlorid zum 3-Oxy-4,5-diphenylendioxybenzoesäuremethylester kondensiert, mit Jodmethyl methyliert und hierauf durch Kochen mit konz. Salzsäure das Benzophenon abgespalten. Die auf diesem Wege erhaltene Säure ist sehr rein. Ein größeres Interesse beansprucht diese Verbindung, seitdem sich herausstellte, daß unter den Anthocyanidinen das Petunidin dieselben Atomgruppen enthält wie jene Säure. Zunächst führte ich in Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen über die Synthese der Gallusaldehyde[4]) den Aufbau des 3-Methylgallus-aldehydes

---

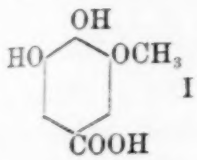
[1]) Monatshefte **20**, 397 (1899).

[2]) Ber. **46**, 1123 (1913).

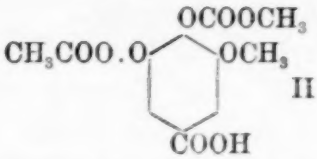
[3]) Journ. Chem. Soc. **137**, 793 (1930).

[4]) F. Mauthner, Ber. **41**, 920 (1908); Ann. Chem. **395**, 273 (1913); **449**, 102 (1926); Dies. Journ. **119**, 306 (1928).

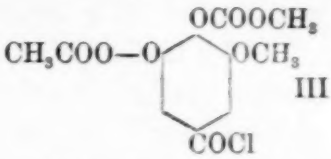
aus. Zu diesem Zwecke wurde die 3-Methylgallussäure mit chlorkohlensaurem Methyl in alkalischer Lösung in die Di-



I

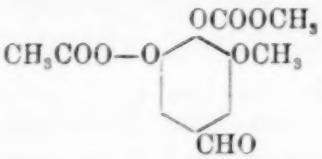


II

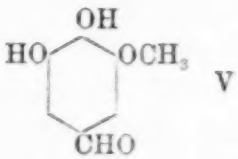


III

carbomethoxy-3-methylgallussäure (II) übergeführt. Aus dieser Säure entstand durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid das Dicarbomethoxy-3-methylgallussäurechlorid (III). Bei der katalytischen Reduktion nach dem Rosenmundschen Verfahren entstand daraus der Dicarbomethoxy-3-methylgallusaldehyd (IV). Durch Verseifung mit Alkali im Wasserstoffstrome wurde daraus 3-Methylgallusaldehyd gewonnen:



IV



V

Hiermit sind sämtliche sechs nach der Theorie möglichen Gallusaldehyde bekannt.

Experimenteller Teil

4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäure

Die zur Darstellung nötige 3-Methylgallussäure stellte ich nach dem Verfahren von Bradley, Robinson und Schwarzenbach[1]) dar. Der als Ausgangsmaterial nötige Gallussäuremethylester entsteht sowohl nach dem Veresterungsverfahren mit Salzsäure[2]) wie mit konz. Schwefelsäure in schlechter Ausbeute. Die besten Resultate wurden noch nach folgender Arbeitsweise erhalten.

100 g Gallussäure wurden mit 240 ccm absolutem Methylalkohol und 7 ccm konz. Schwefelsäure 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde ohne Abdestillieren des Alkohols mit 500 ccm Wasser versetzt und öfter mit 1 Liter Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde einigemal

[1]) A. a. O.
[2]) Hamburg, Monatshefte **19**, 594; Will, Ber. **21**, 2022.

mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Lösung wurde abdestilliert; es resultierten 40 g Gallussäuremethylester.

42 g Gallussäuremethylester in 19 ccm Pyridin und 100 ccm Aceton gelöst, wurden mit einer Lösung von 54 g Benzophenonchlorid in 50 g Aceton über Nacht stehen gelassen. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurden 31 g aus Benzol umkrystallisiertes 3-Oxy-4,5-diphenylendioxybenzoesäureäthylester erhalten.

31,5 g dieser Verbindung wurden in 140 ccm Methylalkohol gelöst, zur abgekühlten Lösung 2,1 g Natrium in 50 ccm Äthylalkohol und dann 10 ccm Jodmethyl hinzugefügt. Nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Methylierung beendet und beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt aus, das filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 28 g.

28 g Ester wurden mit 120 ccm konz. Salzsäure zwei Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt, mit Kaliumbicarbonatlösung neutralisiert und filtriert. Beim Ansäuern fiel die 3-Methylgallussäure aus, die aus warmem Wasser umkrystallisiert wurde. Ausbeute 9,5 g. Schmp. 220° übereinstimmend mit Bradley, Robinson und Schwarzenbach[1]) sowie Fischer.[2]) Hiernach ist die Schmelzpunktsangabe von Vogl[3]) 199—200° viel zu niedrig.

4,7 g 3-Methylgallussäure wurden in 77 ccm n-Natronlauge gelöst und in einem Kältegemisch bis zum Gefrieren der Lösung gekühlt. Dann wurde zur Lösung 4,7 g chlorkohlensaures Methyl in 3 Portionen innerhalb 15 Minuten hinzugefügt, wobei die Lösung immer kräftig geschüttelt und gut gekühlt wurde. Um die Carbomethoxylierung sicher durchzuführen, fügt man jetzt unter guter Kühlung nochmals 12,8 ccm 2 n-Natronlauge und dann 2,4 g chlorkohlensaures Methyl hinzu und schüttelt nochmals 15 Minuten lang. Dann wird unter Kühlung mit 55 ccm 2 n-Schwefelsäure angesäuert. Durch starkes Reiben erstarrt die Carbomethoxyverbindung bald; sie wird nach kurzem Stehen in Eiswasser filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Die in heißem Aceton gelöste Sub-

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O. [3]) A. a. O.

stanz wurde mit Tierkohle entfärbt und mit Wasser versetzt. Farblose Nadeln; Schmp. 149—150°.

4,340 mg Subst.: 7,621 mg CO_2, 1,690 mg H_2O.

$C_{12}H_{12}O_9$	Ber. C 48,00	H 4,00
	Gef. „ 47,88	„ 4,32

Die alkoholische Lösung der Carbomethoxyverbindung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton und Alkohol.

4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäurechlorid

15 g der Säure wurden in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Fraktionierkolben mit 50 g trockenem Chloroform übergossen und mit 11,5 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid zuerst bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die flüchtigen Produkte wurden dann im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur abgesaugt. Der Rückstand wurde aus etwa 900 ccm heißem Ligroin umkrystallisiert. Nach kurzem Stehen in Eiswasser wurde das Chlorid abgesaugt. Ausbeute 80%.

0,2315 g Subst.: 0,1031 g AgCl.

$C_{12}H_{11}O_8Cl$	Ber. Cl 11,14	Gef. Cl 10,97

Das Chlorid bildet, aus Ligroin nochmals umkrystallisiert, farblose Nadeln, Schmp. 101—102°.

4,5-Dicarbomethoxy-3-methoxybenzaldehyd

5 g des Chlorides wurden in 15 ccm heißem Toluol gelöst, mit 2 g Palladium-Bariumkatalysator versetzt und 7 Stunden lang ein trockener Wasserstoffstrom durchgeleitet. Die Temperatur wurde durch ein Ölbad während der ganzen Zeit bei 110° gehalten. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit durch ein Faltenfilter gegossen und der Katalysator öfter mit warmem Benzol gut ausgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei 40° abgesaugt und der Rückstand im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Die Carbomethoxyverbindung wurde nicht weiter gereinigt, sondern wie folgt gleich verseift.

4,5-Dioxy-3-methoxybenzaldehyd

9,8 g Dicarbomethoxyverbindung wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und in einer dreifach tubulierten Woulfschen Flasche, nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, mit 68,9 ccm 2n-Natronlauge unter Kühlung langsam versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei fortwährend Wasserstoff durchgeleitet wurde. Dann wurde mit 74 ccm 2n-Schwefelsäure angesäuert und die Lösung im Vakuum bei 40° auf ungefähr das halbe Volumen eingedampft. Die erkaltete Lösung wurde öfter mit Äther extrahiert und die Lösung mittels Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Öl erstarrte bald und wurde zur weiteren Reinigung aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 5,7 g. Ganz rein erhält man die Verbindung durch Lösen des Aldehyds in Äther, Durchschütteln mit einer konz. Bisulfitlösung und Extraktion der angesäuerten Bisulfitlösung mit Äther.

4,210 mg Subst.: 8,805 mg CO_2, 1,875 mg H_2O.

$C_8H_8O_4$	Ber.	C 57,1	H 4,8
	Gef.	„ 57,03	„ 4,95

Der 4,5-Dioxy-3-methoxybenzaldehyd krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 130—131° schmelzen, in Übereinstimmung mit den Angaben von Bradley, Robinson und Schwarzenbach[1]), die den Aldehyd vor kurzem auf anderem Wege gewannen.

Die alkoholische Lösung des Aldehyds gibt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaktion. Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Äther und warmem Benzol.

p-Nitrophenylhydrazon. 1 g Aldehyd wurden in 20 ccm 50prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren (20 ccm 50prozent.) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus und wird zur weiteren Reinigung aus viel 50prozent. Essigsäure umkrystallisiert.

3,820 mg Subst.: 0,4885 ccm N (15°, 712 mm).

$C_{14}H_{13}O_5N_3$	Ber. N 13,86	Gef. N 14,00

[1]) A. a. O.

3-Methylgallussäuremethylester

Anschließend wurde der noch unbekannte Ester der 3-Methylgallussäure dargestellt. 5 g Säure wurden mit 50 ccm absolutem Methylalkohol übergossen, $^1/_4$ Stunde lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und dann 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde $^2/_3$ des Alkohols abdestilliert, mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Lösung wurde mit einer verdünnten Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Ester wurde zur weiteren Reinigung aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert.

3,86 mg Subst.: 7,681 mg CO_2, 1,970 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_5$	Ber. C 54,54	H 5,5
	Gef. „ 54,27	„ 5,6

Farblose Nadeln vom Schmp. 112—113°. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid blau gefärbt.

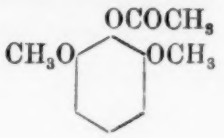
Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol

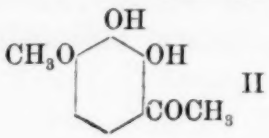
Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 2. Januar 1932)

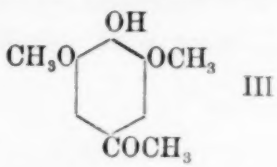
Vor einiger Zeit[1]) teilte ich in diesem Journale eine Untersuchung mit, die die Wanderung der Acylgruppe beim Acetyldimethylpyrogallol (I) in Gegenwart von Zinkchlorid betraf, wobei nicht nur die Acetylgruppe in den Benzolkern



I

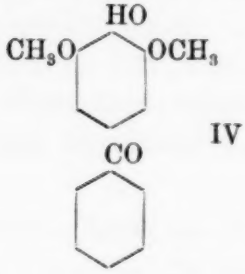


II

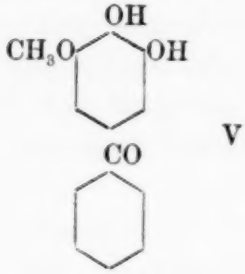


III

wandert, sondern auch eine Methylgruppe gleichzeitig aus der Verbindung austritt; es entsteht dabei das Monomethylgallacetophenon (II). Führt man aber die Umlagerung des Acetyldimethylpyrogallols (I) in nitrobenzolischer Lösung[2]) in Gegenwart von Aluminiumchlorid aus, so erfolgt die Wanderung der Acetylgruppe in anderer Richtung: es entsteht das Acetosyringon (III). In der Literatur sind verschiedene frühere Versuche beschrieben für die Synthese des Benzoylsyringons (IV) einer in diese Gruppe gehörigen Verbindung. Um die Synthese dieser



IV



V

[1]) Dies. Journ. **118**, 314 (1928).
[2]) Dies. Journ. **121**, 255 (1929).

Verbindung zu bewerkstelligen, untersuchte ich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol in nitrobenzolischer Lösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die eingehende Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte, daß in diesem Falle mit dem Eintritt der Benzoylgruppe in den Benzolkern gleichzeitig eine Methylgruppe abgespalten wird, so daß Dioxymethoxybenzophenon (V) entsteht.

Experimenteller Teil

Zur Ausführung der Reaktion löst man 20 g Dimethylpyrogallol in 100 g trockenem Nitrobenzol, kühlt die Lösung durch Eiswasser und fügt im Laufe einer halben Stunde 12 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Hierauf wird die Lösung mit 20 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen im Laufe einer halben Stunde versetzt, wobei die Lösung nach jeder Zugabe des Chlorides gut geschüttelt und die Temperatur zwischen + 2 bis 3° gehalten wird. Es ist wichtig, diese Reihenfolge des Zusatzes des Aluminiumchlorides und Benzoylchlorides einzuhalten, da sonst eine andere Verbindung entsteht. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Quecksilberverschluß wegen des bei der Reaktion entstehenden Druckes) gegen die Außenluft abgeschlossen und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wird das Reaktionsgemisch auf viel Eis gegossen, mit konz. Salzsäure versetzt und 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird das Gemisch zur Entfernung des Nitrobenzols 4 Stunden lang der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der im Kolben zurückbleibende Anteil wurde mit Äther extrahiert und die Lösung zweimal mit 5prozent. Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Dann wurde die Lösung viermal mit 7,5prozent. Natronlauge durchgeschüttelt und die vereinigten alkalischen Auszüge mit Salzsäure angesäuert. Die ätherische Lösung enthält viel Benzoyldimethylpyrogallol. Die alkalischen Auszüge wurden angesäuert und öfters mit Äther extrahiert. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Der Rest des Rückstandes wurde in eine Porzellanschale gegossen, wobei bald Krystallisation eintrat. Der Äther wurde von den Krystallen abgegossen und die

Krystalle 24 Stunden lang auf dem Tonteller trocknen gelassen. Dann wurde die Substanz in warmem Benzol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und krystallisieren gelassen. Ausbeute 1,9 bis 3,7 g. An warmen Sommertagen waren die Ausbeuten am besten. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz noch zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das 3,4-Dioxy-5-methoxy-benzophenon krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Nadeln, die bei 168—169° schmelzen.

4,175 mg Subst.: 10,500 mg CO_2, 1,970 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4$	Ber.	C 68,85	H 4,91
	Gef.	„ 68,59	„ 5,23

Die Verbindung ist leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem, leichter in warmem Benzol. Auf Grund der Analogie bei der Wanderung der Acylgruppe beim Acetyldimethylpyrogallol kommt der Benzoylgruppe wahrscheinlich die in der Formel (V) bezeichnete Stellung zu.

Oxim. 1 g des Ketons wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und zu dieser Lösung eine aus 1,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,8 g Natriumbicarbonat bereitete Hydroxylaminlösung hinzugefügt. Die Lösung wird in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben am Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt und dann in viel Wasser gegossen, wobei das Oxim bei mehrtägigem Stehen ausfällt. Die Krystalle wurden abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz aus Ligroin umkrystallisiert.

4,435 mg Subst.: 0,2161 ccm N (22°, 717 mm).

$C_{14}H_{13}NO_4$	Ber.	N 5,40	Gef. N 5,25

Farblose Nadeln, die bei 169—170° unter vorherigem Sintern schmelzen.